# Zur Kenntnis der Umsetzungen metallorganischer Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Werner Beckert

aus Reutlingen

1963

7546

# Zur Kenntnis der Umsetzungen metallorganischer Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Werner Beckert

aus Reutlingen

1963

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1963

Dekan: Professor Dr. Gottfried Möllenstedt

1. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen Müller

2. Berichterstatter: Professor Dr. Ernst Bayer

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn

Professor Dr. E u g e n M ü l l e r ,

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich für seine bei der Durchführung dieser Arbeit erwiesene grosse Förderung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549606_0077

# Inhaltsübersicht

Einleitung ..... 13

Theoretischer Teil

A. Untersuchung der Addition von Alkalimetallen an aromatische Systeme ..... 14

1. Addition von Alkalimetall an Tetraphenyläthylen .. 15

a) in Diäthyläther

b) in Tetrahydrofuran

2. Addition von Alkalimetallen an 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien ..... 18

a) in Diäthyläther

b) in Tetrahydrofuran

3. Addition von Natrium an Bifluorenyliden ..... 20

4. Addition von Natrium an 1.2-Bis-[fluorenyliden]-äthan 21

5. Addition von Alkalimetall an Diphenylen ..... 22

6. Addition von Alkalimetall an Tetraphenylen ..... 23

7. Zusammenfassung ..... 25

B. Umsetzungen von Tetraphenyläthan-dinatrium mit Dihalogenbutenen ..... 26

1. Umsetzung von 1.4-Dibrombuten-(2) mit Tetraphenyläthan-dinatrium ..... 26

a) Theoretische Überlegungen über den Verlauf der Umsetzung

b) Reaktionsprodukte aus der Umsetzung

c) IR-Spektren der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung bei -40°C

2. Umsetzung von 1.4-Dichlorbuten-(2) mit TDNa ..... 34

3. Umsetzung von 1.2-Dibrombuten-(3) mit TDNa ..... 35

4. Anwendung gaschromatographischer Methoden ..... 36

a) Prüfung auf gasförmige Reaktionsprodukte
b) Prüfung der Destillationsprodukte
c) Präparative Trennung mit Siliconöl als flüssiger Phase
d) Präparative Trennung mit Polyglykol 4000/$AgNO_3$

5. Untersuchung der gaschromatographisch abgetrennten Fraktionen ..... 39

a) Untersuchung der 1. Fraktion
b) Untersuchung der 2. Fraktion
c) Untersuchung der 3. und 4. Fraktion

6. Zusammenfassung ..... 43

C. Weitere Umsetzungen mit Tetraphenyläthan-dinatrium und 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-dinatrium ..... 44

1. Norcaran aus der Umsetzung von TDNa mit Methylenbromid bzw. -chlorid und Cyclohexen ..... 44

2. Bernsteinsäure-di-tert.-butylester aus Bromessigsäure-tert.-butylester und TDNa-Lösung ..... 46

3. Succindialdehyd-bisdiäthylacetal aus Bromacetaldehyddiäthylacetal und TDNa-Lösung ..... 48

4. p-Xylylendibromid und TDNa-Lösung bei -76°C ..... 49

5. Umsetzung von Benzylchlorid und p-Methoxy-benzylchlorid mit 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-dinatrium ... 50

6. Zusammenfassung ..... 50

D. Umsetzungen von Aluminiumverbindungen mit Alkalimetallen 51

1. Umsetzung von Triphenylaluminium mit Kalium in verschiedenen Lösungsmitteln ..... 52

2. Umsetzung von Trimesitylaluminium mit Natrium, Kalium und Natrium-Kalium-Legierung in Xylol ..... 53

3. Weitere Umsetzungen ..... 54

4. Deutung der Versuchsergebnisse ..... 55

5. Zusammenfassung ..... 58

E. Umsetzungen von Triphenylaluminium und Diphenylmagnesium mit Sauerstoffradikalen ..... 59

1. Triphenylaluminium und Aroxyle ..... 59

a) Triphenylaluminium und blaues Aroxyl

b) Triphenylaluminium und Pentachlorphenoxyl

2. Diphenylmagnesium und Aroxyle ..... 63

a) Diphenylmagnesium und blaues Aroxyl in Toluol/Äther

b) Diphenylmagnesium und 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadienon in Benzol und Benzol/Äther

c) Diphenylmagnesium und 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl

3. Zusammenfassung ..... 68

F. Anhang: Untersuchungen zur Herstellung der verwendeten chlorierten Aroxyle ..... 69

1. Oxydation von Pentachlorphenol mit Bleidioxid .... 69

2. Darstellung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenol ..... 71

3. Dehydrierung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenol ..... 72

4. Zusammenfassung ..... 73

G. Gesamte Zusammenfassung der Ergebnisse ..... 75

## Experimenteller Teil

Allgemeines ..... 78

A. Addition von Alkalimetallen an aromatische Systeme ... 79

1. Versuche mit Tetraphenyläthylen (TPÄ) ..... 79

a) Darstellung von TPÄ
b) Versuch der Darstellung von TPÄ aus Diphenyldichlormethan und Eisenpulver/Wasser nach Buu-Hoi
c) Addition von Lithium an TPÄ in Diäthyläther
d) Addition von Natrium an TPÄ in Diäthyläther
e) Addition von Kalium an TPÄ in Diäthyläther
f) Addition von Lithium an TPÄ in THF
g) Addition von Natrium an TPÄ in THF
h) Addition von Kalium an TPÄ in THF

2. Versuche mit 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien (TPBu) .. 82

a) Addition von Lithium, Natrium und Kalium an TPBu in Diäthyläther
b) Addition von Lithium, Natrium und Kalium an TPBu in THF

3. Addition von Natrium an Bifluorenyliden ..... 83

4. Addition von Natrium an 1.2-Bis-[fluorenyliden]-äthan 83

5. Addition von Alkalimetallen an Diphenylen ..... 84

a) Addition von Lithium an Diphenylen
b) Addition von Natrium an Diphenylen
c) Addition von Kalium an Diphenylen

6. Addition von Lithium, Natrium und Kalium an Tetraphenylen ..... 85

B. Umsetzungen von Tetraphenyläthan-dinatrium (TDNa) mit Dihalogenbutenen ..... 86

1. Umsetzung von 1.4-Dibrombuten-(2) mit TDNa bei -40°C 86

2. Umsetzung von 1.4-Dibrombuten-(2) mit TDNa bei -50°C 87

3. Katalytische Hydrierung der zweiten Fraktion aus Vers. B2 ..... 88

4. Umsetzung von 1.4-Dibrombuten-(2) mit TDNa bei -70°, -30°, 0°, +20° und +64°C ..... 88

5. Umsetzung von 1.4-Dichlorbuten-(2) mit TDNa bei -50°C 89

6. Katalytische Hydrierung des polymeren Produktes aus Vers. B5 ..... 89

7. Darstellung von 1.2-Dibrombuten-(3) ..... 89

8. Umsetzung von 1.2-Dibrombuten-(3) mit TDNa bei 20°C 90

9. Umsetzung von 1.2-Dibrombuten-(3) mit TDNa bei -30°C 90

10. Herstellung der analytischen Kolonnen für den Gaschromatographen GC 2 ..... 91

a) Herstellung der Kolonne AEB 1
b) Herstellung der Kolonne AEB 2
c) Herstellung der Kolonne AEB 3

11. Herstellung der präparativen Kolonnen für den Gaschromatographen GC 2 ..... 91

a) Herstellung der Kolonne PEB 1
b) Herstellung der Kolonne PEB 2

12. Quantitative Bestimmung der Vinylgruppen der gaschromatographisch abgetrennten Substanzen durch Messungen der Bande bei 908 $cm^{-1}$ im IR ..... 92

C. Weitere Umsetzungen mit Tetraphenyläthan-dinatrium und 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-dinatrium ..... 93

1. Umsetzung von Methylenbromid mit TDNa/Na in Gegenwart von Cyclohexen ..... 93

2. Umsetzung von Methylenchlorid mit TDNa/Na in Gegenwart von Cyclohexen ..... 94

3. Umsetzung von Bromessigsäure-tert.-butylester mit TDNa/THF-Lösung ..... 95

4. Umsetzung von Bromacetaldehyd-diäthylacetal mit TDNa/THF-Lösung ..... 96

5. Umsetzung von p-Xylylendibromid mit TDNa/THF-Lösung bei -76°C ..... 97

6. Umsetzung von p-Methoxy-benzylchlorid mit 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-dinatrium ..... 98

7. Umsetzung von Benzylchlorid mit 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-dinatrium ..... 98

D. Umsetzungen von Aluminiumverbindungen mit Alkalimetallen 99

1. Versuche mit Trimesitylaluminium ($My_3Al$) ..... 99

a) Darstellung von Dimesitylquecksilber
b) Darstellung von Trimesitylaluminium

c) Umsetzung von $My_3Al$/Xylol mit Tetraphenyläthan-mononatrium/THF
d) Umsetzung von $My_3Al$ mit Natrium, Natrium-Kalium-Legierung und Kalium in Xylol

2. Versuche mit Triphenylaluminium ($\Phi_3Al$) ..... 101

a) Umsetzung von $\Phi_3Al$ mit TDNa in THF
b) Umsetzung von $\Phi_3Al$ mit Kalium in Dioxan
c) Umsetzung von $\Phi_3Al$/Dioxan mit Kaliumstaub in Ligroin
d) Umsetzung von $\Phi_3Al$/Dimethoxyäthan mit steigenden Mengen Kaliumstaub/Ligroin

3. Weitere Umsetzungen ..... 103

a) Umsetzung von $\Phi_3Al$ mit Trityl in Benzol
b) Umsetzung von Tri-n-butylaluminium mit Kaliumstaub in Ligroin

E. Umsetzungen von Triphenylaluminium und Diphenylmagnesium mit Aroxylen ..... 105

1. Triphenylaluminium und Aroxyle ..... 105

a) Umsetzung von Triphenylaluminium mit steigenden Mengen 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl in Benzol
b) Umsetzung von Triphenylaluminium mit Pentachlorphenoxyl in Benzol

2. Diphenylmagnesium und Aroxyle ..... 106

a) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl in Toluol/Äther
b) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in Benzol
c) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in Benzol/Äther bzw. Benzol/THF

d) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl in Benzol
e) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl in Benzol/Äther
f) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl in Toluol/Äther

F. Untersuchungen zur Herstellung der verwendeten chlorierten Aroxyle ..... 112

1. Oxydation von Pentachlorphenol mit Bleidioxid .... 112

2. Umsetzung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) mit Natriumjodid in Methanol ..... 113

3. EPR-Untersuchung der Umsetzung F2 ..... 113

4. Dehydrierung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenol mit Bleidioxid ..... 114

5. Weitere Versuche mit Chlorphenoxylen ..... 115

a) Umsetzung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) mit aktivem Silber in Benzol
b) Versuch der Umsetzung von Diphenylquecksilber mit Halogenaroxylen

G. EPR- und IR-Spektren ..... 116

Literaturverzeichnis ..... 122

# E i n l e i t u n g

Die Klasse der metallorganischen Verbindungen hat seit der Entdeckung der ersten Vertreter dieser Art durch Frankland im Jahre 1849 vielfältige Bearbeitung gefunden. Erinnert sei z.B. an die Arbeiten von Wurtz, Fittig, Grignard, Schlenk, Krause, Ziegler, Gilman und Wittig, die sozusagen Meilensteine auf dem Wege zu vertiefter Kenntnis und Anwendbarkeit dieser Verbindungsklasse bedeuten.

Seit etwa 30 Jahren weiss man, dass auch zahlreiche metallorganische Verbindungen existieren, die gleichzeitig Radikal- und Ionencharakter haben wie die Ketyle und die Semichinone. Die Radikalnatur der Metallketyle wurde in Lösung erstmals von Sudgen[1] bzw. an isolierten Verbindungen von E.Müller u. Wiesemann[2] auf magnetochemischem Wege nachgewiesen, die Isolierung eines Sauerstoffsemichinons gelang erstmals Ley u. E.Müller[3], und neuerdings wurde die Klasse der stabilen o-Semichinone von E.Müller u. Günter[4] eingehend untersucht. Dass auch die Additionsprodukte von Alkalimetallen an geeignete Kohlenwasserstoffe radikalische Natur zeigen, konnten 1953 Lipkin u. Mitarb.[5] mit Hilfe der EPR-Methode zeigen.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst einige Additionsprodukte von Alkalimetallen an aromatisch substituierte Olefine mit Hilfe der EPR-Methode untersucht und, in Fortführung der Arbeiten von E.Müller u. Röscheisen, weitere Beispiele von Umsetzungen solcher Additionsprodukte mit organischen Halogenverbindungen gebracht. Sodann wird versucht, durch Umsetzung von aluminiumorganischen Verbindungen teils mit organischen Alkalimetallverbindungen, teils direkt mit Alkalimetallen, zu aluminiumorganischen Verbindungen mit radikalischem Charakter zu gelangen. Im letzten Kapitel wird über einige Umsetzungen von aluminium- und magnesiumorganischen Verbindungen mit stabilen Sauerstoffradikalen (Aroxylen) berichtet.

# Theoretischer Teil

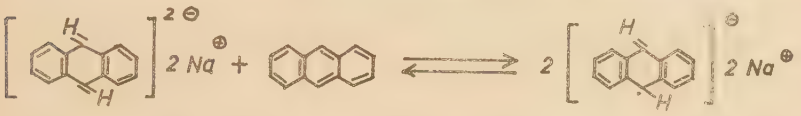
## A. Untersuchung der Addition von Alkalimetallen an aromatische Systeme

Im Jahre 1914 berichteten Schlenk u. Mitarb.[6] über die Addition von Natrium an Kohlenwasserstoffe und fanden, dass Stilben, Tetraphenyläthylen, Anthracen u.a. in Diäthyläther zwei Natriumatome addieren. Diese Reaktion wurde später (1928) von E.Müller auf arylierte Aromaten ausgedehnt und schliesslich auf aromatische Kohlenwasserstoffe selbst übertragen.[7]

Scott u. Mitarb.[8] führten 1936 Dimethoxyäthan als Lösungsmittel ein, das, ebenso wie Dimethyläther und das später in zunehmendem Masse verwendete Tetrahydrofuran, die Reaktionen erheblich beschleunigt, und durch dessen bessere Lösungseigenschaften wesentlich höhere Konzentrationen an metallorganischen Verbindungen erzielt werden können.

Lipkin u. Mitarb.[5] stellten 1953 mit Hilfe der EPR-Methode fest, dass das Anfangsprodukt der Reaktion von Natrium mit Naphthalin und anderen Kohlenwasserstoffen in Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan das Monoion $R^{\bullet -}$, also ein Radikalanion, ist. Diese Ergebnisse wurden in den folgenden Jahren von mehreren Arbeitsgruppen bestätigt und weiter ausgebaut. Ting Li Chu u. Shan Chi Yu[9] benutzten die Gouysche Methode zur Messung der Natriumverbindungen verschiedener kondensierter Aromaten und fanden, dass Anthracen, Biphenyl, Naphthalin, Phenanthren und m-Terphenyl in Lösung monomere Anionen bilden,

die ein ungepaartes Elektron enthalten. Anthracen und Phenanthren bilden langsam auch divalente, diamagnetische Anionen, die reversibel mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen unter Bildung monovalenter, paramagnetischer Anionen reagieren:



Ganz allgemein sind über die Additionsverbindungen kondensierter Aromaten mit Alkalimetallen viele Untersuchungen geführt worden, während über phenylierte Olefine immer noch wenig bekannt ist. In diesem Kapitel wird über Untersuchungen an verschiedenen phenylierten Olefinen mit Hilfe der EPR-Methode berichtet.

## 1. Addition von Alkalimetall an 1.1.2.2-Tetraphenyläthylen

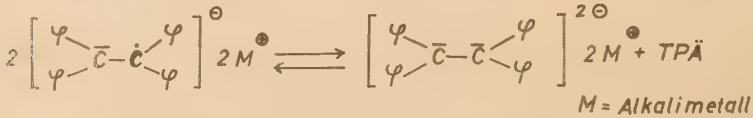
### a) in Diäthyläther

Gilman u. Mitarb.[10] untersuchten die bereits bekannte[6] Addition von Alkalimetall an Tetraphenyläthylen (TPÄ) in Äther und stellten fest, dass sich zwar Natrium addiert, nicht aber Lithium und Kalium, da diese Metalle selbst nach 48-stündigem Rühren unverändert vorlagen.

Im Gegensatz dazu wurde bei eigenen Versuchen gefunden, dass ausser Natrium auch Lithium mit TPÄ schnell blutrote Lösungen ergibt, sofern man sehr reines TPÄ und frisch absolutierten Äther verwendet. Die Titration dieser Lösungen zeigt, dass zwei Atome Alkalimetall pro Molekül TPÄ addiert werden. Mit Kalium bilden sich zunächst dunkelblaue Schlieren, nach längerem Schütteln erhält man eine olivgrüne Suspension eines dunkelblauen Pulvers in einer gelben Lösung. Die EPR-Messungen aller dieser Lösungen verlaufen negativ, lassen also keinen Radikalcharakter erkennen.

Beim Mischen der Lösungen mit äquivalenten Mengen TPÄ treten in allen Fällen keine Farbänderungen auf, ebenso verlaufen die EPR-Messungen dieser Gemische auch bei höchster Empfindlichkeitsstufe des Geräts negativ.+)

Man kann aus diesen Messungen schliessen, dass das Gleichgewicht




in Äther bei Raumtemperatur praktisch völlig auf der rechten Seite liegt, obwohl bei analogen Gleichgewichten von Derivaten polynuclearer Kohlenwasserstoffe bisher immer das Umgekehrte gefunden wurde (vgl. Hush u. Blackledge[11] sowie Hoijtink, de Boer, van der Meij u. Weijland[12]). Die Dinatriumverbindung wurde von Wizinger[13] als Dianion formuliert. Diese Anschauung wird durch Leitfähigkeitsmessungen von Keevil u. Bent[14] gestützt. Die von diesen Autoren angeführte Schreibweise als Biradikalett mit einem Elektronennonett

entspricht allerdings nicht mehr unseren Anschauungen. Andererseits reagiert das Tetraphenyläthan-dinatrium (TDNa) mit geeigneten Verbindungen in den meisten Fällen nach einem radikalischen Mechanismus, worauf im nächsten Kapitel näher eingegangen werden soll.

---

+) Die Aufnahme und Auswertung der EPR-Spektren wurde in dankenswerter Weise von Herrn Dipl.-Physiker Dr. K.Scheffler ausgeführt. Zur Messung wurde ein Elektronen-Resonanz-Spektrometer der Fa. Varian, V-4502, Mod. 100 kHz, 6''-Magnet, verwendet. Bei Spektren dieser Art kann man mit einer Empfindlichkeit von höchstens $10^{-7}$ Mol/l rechnen.

b) in Tetrahydrofuran (THF)

Die Verhältnisse ändern sich grundlegend beim Wechsel des Lösungsmittels. Die tiefdunkelrote Lösung der Additionsverbindung aus Lithium und TPÄ in THF zeigt Radikalcharakter; das EPR-Spektrum besteht aus einer breiten Linie, die in etwa 40 Komponenten aufspaltet. Bei weiterem Schütteln nimmt die Intensität der Linie zu, geht nach etwa 20 Minuten durch ein Maximum und ist nach 90 Minuten auf Null abgesunken. Wird diese EPR-inaktive Lösung im Doppelschlenkrohr zu einer äquivalenten Menge TPÄ filtriert, so tritt im EPR-Spektrum dieselbe breite Linie auf, jedoch liegt ihre Intensität beträchtlich über dem vorher gefundenen Maximum. Eine Farbänderung während des Mischens wird nicht beobachtet. Die Titration dieser Lösung ergibt 1 Lithium pro TPÄ.

Die tiefdunkelrote Lösung der Natriumverbindung, die das gleiche EPR-Spektrum zeigt wie die Lithiumverbindung, erreicht ihr EPR-Maximum nach etwa 15-minütigem Schütteln. Beim Mischen der durch weiteres Schütteln mit Natrium erhaltenen EPR-inaktiven Lösung mit der äquivalenten Menge TPÄ tritt im EPR-Spektrum wieder dieselbe intensive Linie auf. Auch hier ergibt die Titration der Lösung 1 Natrium pro TPÄ.

Das EPR-Spektrum der analog hergestellten tiefdunkelroten Lösung der Kaliumverbindung weist ebenfalls eine Linie von analoger Breite auf, die Aufspaltung ist aber nur angedeutet. Schon nach 7-minütigem Schütteln wird das Intensitätsmaximum überschritten, nach 25-minütigem Schütteln ist die Lösung EPR-inaktiv. Nach dem Mischen mit der äquivalenten Menge TPÄ, das ohne Farbänderung verläuft, erhält man wieder eine Linie, deren Intensität zwar mehr als doppelt so gross ist als die des vorher gefundenen Maximums, aber trotz gleicher TPÄ-Einwaage doch nur etwa 1/10 der Intensitäten der Lithium- und Natriumverbindung erreicht.

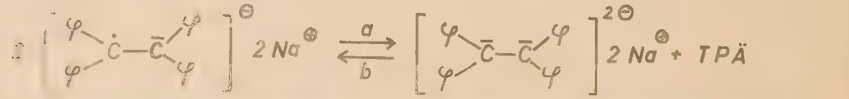
Eingeschmolzene Proben der drei Mono-alkalimetallverbindungen in THF zeigten bei verschiedenen Messungen innerhalb einer Woche keine Intensitätsabnahme, nach etwa 11 Monaten

aber war die Intensität aller Proben auf rund 1/10 des ursprünglichen Wertes abgesunken. Die Lösungen waren noch tiefdunkelrot, aber wesentlich viskoser, was auf eine teilweise Umsetzung des THF durch die metallorganische Verbindung hinweisen könnte.

Ein Vergleich der Umsetzungen von Alkalimetallen mit TPÄ in Äther und THF zeigt, dass sich zwar in beiden Lösungsmitteln die Metalle leicht an TPÄ addieren, dass aber nur in THF die Monometallverbindung, das Radikalanion, stabil ist, und dass nur in THF eine Komproportionierung des diamagnetischen Dianions mit TPÄ zum paramagnetischen Monoion stattfindet.

Die vier gleichwertigen Phenylreste des Monoions besitzen zusammen 8 ortho-, 8 meta- und 4 para-Protonen, im EPR-Spektrum sind also theoretisch 9.9.5 = 405 Linien zu erwarten. Dass man von diesen 405 Linien nur einen Teil findet, überrascht nicht, da einer völligen Auflösung des Spektrums durch die Apparatur Grenzen gesetzt sind.

Kürzlich veröffentlichten Evans u. Mitarb.[15] das EPR-Spektrum von TDNa in THF bei Raumtemperatur und bei -100°C. Sie fanden, dass die Radikalkonzentration mit fallender Temperatur zunimmt. Das weist darauf hin, dass in dem Gleichgewicht



die Reaktion a endotherm ist. Das in der Veröffentlichung gezeigte EPR-Spektrum ist mit den hier beschriebenen Spektren der Lithium- und der Natriumverbindung identisch.

## Addition von Alkalimetallen an 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien

### a) in Diäthyläther

Lithium und Natrium addieren sich an Tetraphenylbutadien

(TPBu) in Äther rasch zu tiefvioletten Lösungen, wobei ein geringer violetter Niederschlag abgeschieden wird. Bei an TPBu gesättigten Lösungen (mit TPBu als Bodenkörper) findet man im EPR-Spektrum bei hoher Empfindlichkeit 1 Linie, während bei verdünnten Lösungen (etwa $10^{-4}$-molar) kein Signal auftritt. Bei der Umsetzung mit Kalium bildet sich eine rotbraune Lösung mit violettem Niederschlag, die sich ebenso verhält. Beim Mischen mit äquivalenten Mengen TPBu tritt in allen Fällen keine Farbänderung auf, auch wird keine Zunahme der Radikalkonzentration im EPR-Spektrum festgestellt.

b) in Tetrahydrofuran

Beim Schütteln von Lithium, Natrium oder Kalium mit TPBu in THF bilden sich tiefblaue, paramagnetische Lösungen, deren EPR-Spektren 1 Linie ohne Aufspaltung aufweisen. Die Intensitäten der Linien erreichen nach 15-20 Minuten ein Maximum, nach etwa 1 Stunde sind sie auf Null abgesunken, und die blaue Farbe ist in tiefviolett umgeschlagen. Beim Filtrieren der Lösungen im Doppelschlenkrohr zu äquivalenten Mengen TPBu tritt ein Farbumschlag von tiefviolett nach tiefblau auf. In den EPR-Spektren erhält man dann auch wieder 1 Linie gleicher Linienbreite, deren Intensität wesentlich grösser ist als diejenige der während der Addition beobachteten stärksten Signale. Die Intensitäten waren in allen Fällen grösser als die entsprechender Metall-Tetraphenyläthylen-Lösungen.

Ein Vergleich des Verhaltens der Alkaliadditionsverbindungen des TPÄ und TPBu in Äther und THF zeigt, dass das Radikalanion des TPBu in beiden Lösungsmitteln stabiler sein muss als das des TPÄ, da in Äther, dem weniger polaren Lösungsmittel, zwar das TPBu, nicht aber das TPÄ zur Bildung von Radikalanionen befähigt ist, und in THF, in dem auch das Radikalanion des TPÄ beständig ist, die Radikalkonzentrationen bei Verwendung von TPBu höher liegen.

Das Gleichgewicht $2\ R^-M^+ \rightleftarrows R^{2-}2M^+ + R$ liegt also bei

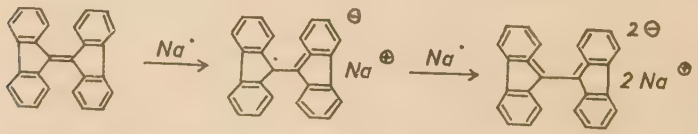
Verwendung von TPBu mehr auf der linken Seite als bei TPÄ. Das ist auch durchaus verständlich, denn das Anionradikal des TPBu lässt sich durch eine grössere Zahl mesomerer Strukturen beschreiben. Andererseits ist es auch nicht verwunderlich, dass das EPR-Spektrum des TPBu nicht aufgelöst wurde, denn da es zwei unter sich äquivalente Protonen mehr besitzt als das TPÄ, muss man theoretisch die dreifache Linienzahl, also 1215 Linien, erwarten.

## 3. Addition von Natrium an Bifluorenyliden in THF

Die orangefarbene Lösung des Kohlenwasserstoffs in THF färbt sich beim Schütteln mit Natrium vorübergehend grün, dann hellrot. Während der Addition wird kein Paramagnetismus gefunden. Beim Mischen mit der äquivalenten Menge Bifluorenyliden schlägt die Farbe in olivgrün um. Diese Lösung ist paramagnetisch.

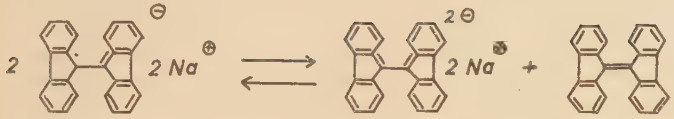
Das EPR-Spektrum der olivgrünen Lösung weist 1 Linie auf. Bei Verdünnung wird eine Aufspaltung in 5 Komponenten angedeutet (theoretisch sollte man $5^4 = 625$ Linien erwarten, denn da das Molekül zwei Symmetrieachsen besitzt, sind jeweils 4 der 16 Protonen unter sich äquivalent). Die Gesamtintensität ist wesentlich geringer als die einer entsprechenden Lösung von Tetraphenyläthan-mononatrium.

Da während der Addition nur vorübergehend die grüne Farbe des Monoions, aber kein EPR-Signal beobachtet wird, kann man annehmen, dass bei der stufenweisen Addition




der zweite Schritt schneller verläuft als der erste, sodass bei Anwesenheit von metallischem Natrium das Anionradikal sofort zum Dianion weiterreagiert, obwohl andererseits das

Gleichgewicht



bei Abwesenheit von metallischem Natrium nicht einseitig rechts liegt.

## 4. Addition von Natrium an 1.2-Bis-[fluorenyliden]-äthan in THF

Die orangefarbene Lösung des Kohlenwasserstoffs in THF färbt sich beim Schütteln mit Natrium über grün (als Mischfarbe) erst blau, dann bei weiterem Schütteln schwarzorange. Beim Mischen mit der äquivalenten Menge 1.2-Bis-[fluorenyliden]-äthan wird die Lösung rein blau.

Auch hier erhält man wie bei TPÄ und TPBu, aber im Gegensatz zu Bifluorenyliden, schon bei Beginn der Addition ein EPR-Signal, das in 9 Komponenten aufspaltet. Weitere Aufspaltungen der Einzelkomponenten sind angedeutet. Bei fortgesetztem Schütteln nimmt das Signal ab, durch Mischen der nahezu EPR-inaktiven Lösung mit der äquivalenten Menge Ausgangskohlenwasserstoff steigt es stark an. Ein Versuch, durch verdünntere Lösungen weitere Aufspaltungen zu erhalten, verlief erfolglos.

Da das 1.2-Bis-[fluorenyliden]-äthan zwei unter sich äquivalente Protonen mehr besitzt als das Bifluorenyliden, muss man theoretisch die dreifache Linienzahl, also $3.5^4 = 1875$ Linien erwarten. Die Aufspaltung in 9 Linien kann durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den zwei Protonen der Äthylenbrücke und weiteren vier äquivalenten Proto-

nen aus den Fluorenylenresten des Radikalanions erklärt werden. Durch Überlagerung dieser 15 Linien würde man zu insgesamt 11 Linien mit den Intensitäten 1:2:5:8:10:12:10 usw. kommen. Die Intensitäten der gefundenen Linien entsprechen etwa denen der Mittelgruppe der oben angeführten Intensitäten, wobei jeweils die Aussenlinien im Rauschen des Geräts verschwinden würden.

### 7. Addition von Alkalimetall an Diphenylen (Dibenzo-cyclobutadien) in THF

Diphenylen addiert in THF rasch Natrium und bildet eine schwarzgrüne, radikalische Lösung. Die EPR-Messung ergibt 9 Gruppen zu je 5 Linien; die Intensität nimmt bei weiterem Schütteln ab. Beim Mischen der Lösungen mit den äquimolaren Mengen Diphenylen schlägt die Farbe nach tiefdunkelrot um. Die Lösungen zeigten bei -70°C Dichroismus: rote Lösungen mit grüner Fluoreszenz.

Das EPR-Signal der dunkelroten Lösung besteht aus 5 Linien, wie es auch McDowell u. Rowlands[16] erhalten hatten. Durch Verdünnen kann jedoch eine Aufspaltung einer einzelnen Linie in 5 Komponenten erhalten werden, sodass das Spektrum insgesamt 25 Linien aufweist. Dies würde mit der Theorie übereinstimmen, die 25 Linien verlangt (Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den 4 äquivalenten $\alpha$- und den 4 äquivalenten $\beta$-Protonen). Die Tatsache, dass man anfangs 9 Gruppen zu je 5 Linien findet, weist aber darauf hin, dass die Verhältnisse doch komplizierter sind. Es kann nur vermutet werden, dass durch Dimerisierungen und Wechselwirkungen mit dem Kernspin des Natriums Überlagerungen auftreten, die eine Zuordnung der Linien verhindern. Ähnliche Fälle sind in der Literatur bekannt[17-18].

Lithium bildet mit Diphenylen erst eine blaue Lösung, die

sich bei weiterem Schütteln dunkelbraun färbt. Die EPR-Messung zeigt 5 Linien, die bei sinkender Gesamtintensität allmählich auf 9 ansteigen. Die Mischung mit der gleichen Menge Diphenylen ergibt eine rotbraune Lösung, deren EPR-Spektrum wieder 5 Linien aufweist.

Kalium bildet mit dem Kohlenwasserstoff erst eine violette Lösung, deren EPR-Spektrum aus 5 Linien mit einem Intensitätsverhältnis 1:4:6:4:1 besteht. Dies entspricht dem in der Zwischenzeit veröffentlichten Befund von Carrington u. Dos Santos-Veiga[19], die bei der Umsetzung von Diphenylen mit Kalium in Dimethoxyäthan zu den gleichen Ergebnissen kamen. Bei längerem Schütteln wird die Lösung über rotviolett dunkelbraun und diamagnetisch. Beim Filtrieren zur gleichen Menge Diphenylen wird sie hellgelb, bleibt aber diamagnetisch. Rückfiltrierung zum Kaliummetall ergibt momentan eine blaue Lösung, deren EPR-Spektrum wieder aus den 5 Linien besteht.

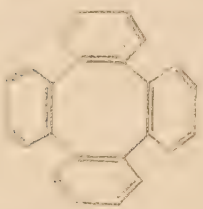
## 6. Addition von Alkalimetall an Tetraphenylen (Tetrabenzocyclooctatetraen) in THF

Lithium und Kalium addieren sich an Tetraphenylen in THF unter Bildung dunkelroter bzw. dunkelvioletter Lösungen. Die EPR-Spektren zeigen in beiden Fällen 9 Linien, wobei unter geeigneten Bedingungen angedeutete weitere Aufspaltungen der einzelnen Linien sichtbar gemacht werden können. Die Radikalkonzentrationen nehmen bei weiterem Schütteln mit den Metallen ab, um beim Mischen mit den gleichen Mengen Tetraphenylen stark anzusteigen ( bis auf etwa $5.10^{-5}$ bei der Lithiumverbindung, was einem Radikalanteil von etwa 2% entsprechen würde. Die absolute Radikalkonzentration der Kaliumverbindung beträgt knapp 1%).

Natrium addiert sich in THF nur äusserst langsam an Tetraphenylen, wie durch mehrere Versuche festgestellt wurde. Erst nach Tagen bildet sich eine zartviolette Lösung, die nach etwa

zwei Wochen in ein dunkles, immer noch durchsichtiges Violett übergeht, aber kein EPR-Signal ergibt. Auch nach dem Mischen mit der gleichen Menge Tetraphenylen tritt kein Signal auf. Die relativ geringe Farbintensität der Lösung lässt darauf schliessen, dass die erreichte Konzentration an Additionsprodukt sehr gering war, denn alle anderen Additionsprodukte von Alkalimetallen an entsprechende Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch enorme Farbigkeit aus.

Wie schon früher festgestellt wurde, ist das Tetraphenylen-Molekül stark gefaltet, wobei die Zentren der vier Benzolringe in den Ecken eines regulären Tetraeders liegen[20,21]. Die



Abstände in den 6-Ringen sind 1,39 ± 0,02 Å, die C-C-Einfachbindungen im 8-Ring 1,52 ± 0,04 Å[21]. Die Resonanzenergie beträgt nur 0,01 $\beta$ = 0,3 Kcal pro Mol, wie Senent Pérez mit Hilfe der Molecular-Orbital-Methode berechnete[22]. Die gefundenen 9 Linien des NMR-Spektrums zeigen aber, dass die Benzolkerne unter sich in Resonanz treten können (theoretisch wären dann $9^2$ = 81 Linien zu erwarten, da wieder die $\alpha$-Protonen unter sich äquivalent sind und ebenso die $\beta$-Protonen). Man muss daraus folgern, dass durch die Addition des ungepaarten Elektrons eine Verflachung des stark gefalteten Molekuls eintritt. In Übereinstimmung dazu fanden Katz und Strauss[23], dass beim Cyclooctatetraen das Radikalanion die gleiche Geometrie wie das entsprechende Dianion besitzt, für welches mehrere andere Autoren[24] eine ebene Konfiguration berechneten bzw. auf Grund experimenteller Ergebnisse annahmen.

Für das entsprechende Dianion des Tetraphenylens ist nach E. Hückels (4n+2)-Regel eine Stabilisierung der ebenen Konfiguration des 8-Rings zu erwarten, was durch den bei eigenen Messungen gefundenen Diamagnetismus bestätigt wird. Man hat also im Dianion des Tetraphenylens ein quasiaromatisches System vorliegen.

## 7. Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde gezeigt, dass die 6 untersuchten Kohlenwasserstoffe mit Alkalimetallen unter geeigneten Bedingungen gefärbte Radikalanionen bilden können. Im Einzelnen kommt man zu folgenden Ergebnissen:

a) Tetraphenyläthylen reagiert in Diäthyläther nicht nur mit Natrium, sondern auch mit Lithium und Kalium, was im Gegensatz zu Beobachtungen von Gilman steht. Die Lösungen sind EPR-inaktiv, ein monomeres Radikalanion kann also in diesem Lösungsmittel nicht stabil sein. In THF hingegen bilden sich monomere Radikalanionen, die bei Abwesenheit von Alkalimetall monatelang beständig sind. Tetraphenylbutadien bildet mit Alkalimetallen nicht nur in THF, sondern unter geeigneten Bedingungen auch in Äther Radikalanionen. Selbst Erdalkalimetalle scheinen sich an DPBu addieren zu können, wenigstens ergab metallisches Bartum mit TPBu in THF nach mehrwöchigem Schütteln eine gefärbte, aber EPR-inaktive Lösung.

b) Bifluorenyliden und 1.2-Bis-[Fluorenyliden]-äthan bilden mit Natrium in THF ebenfalls Anionradikale, wobei aber die vom Bifluorenyliden abgeleiteten in Gegenwart von überschüssigem Alkalimetall äusserst instabil sind.

c) Dibenzocyclobutadien ergibt mit Alkalimetallen in THF Anionradikale, deren EPR-Spektren die theoretisch zu erwartende Linienzahl (25 Linien) aufweisen. Ausserdem tritt in manchen Fällen ein noch nicht deutbares, linienreicheres Spektrum auf, zu dessen Interpretation weitere Untersuchungen nötig sind.

d) Tetraphenylen bildet mit Lithium und Kalium Anionradikale mit gleichen, deutbaren EPR-Spektren, während bei der sich nur sehr langsam bildenden Additionsverbindung aus Tetraphenylen und Natrium kein EPR-Signal gefunden wird. Auf

Grund der gefundenen Spektren wird geschlossen, dass das stark gefaltete Tetraphenylenmolekül durch Aufnahme eines Elektrons sich einer ebenen Anordnung nähert. Der gefundene Diamagnetismus des entsprechenden Dianions weist auf ein quasiaromatisches System, das nach der E.Hückelschen Regel zu erwarten ist.

Über die präparative Verwendung der Additionsverbindungen aus Tetraphenyläthylen bzw. Tetraphenylbutadien und Natrium soll in den nächsten Kapiteln berichtet werden.

## B. Umsetzungen von Tetraphenyläthan-dinatrium mit Dihalogenbutenen

### 1. Umsetzung von 1.4-Dibrombuten-(2) mit TDNa

Vor mehreren Jahren untersuchten E.Müller u. Röscheisen[25] die Umsetzung von TDNa in THF mit Halogenverbindungen des Benzyl- und Allyltypus und erhielten dabei in guten Ausbeuten die dimeren Produkte. Wenn die Benzylfunktion zweimal im Molekül enthalten ist, sind bei dieser Reaktion auch Ringschlüsse möglich.

Diese Ringbildung aus Xylylendihalogeniden, die man als "doppelte Benzylhalogenide" auffassen kann, liess es als interessant erscheinen, zu prüfen, wie sich Dihalogenverbindungen vom Typ des 1.4-Dihalogenbuten-(2), die als "doppelte Allylhalogenide" angesehen werden können, bei der Umsetzung mit TDNa verhalten, ob sich eventuell ebenfalls Ringe bilden und ob sich etwas über den Mechanismus der Reaktion aussagen liesse.

a) Theoretische Überlegungen über den Verlauf der Umsetzung

Theoretische Überlegungen zeigen, dass bei dieser Umsetzung eine Vielzahl von Produkten möglich ist. Den ersten Reaktionsschritt kann man grundsätzlich als Elektronenübergang vom TPÄ-Dianion zum Dibrombuten unter Abspaltung eines Bromidions formulieren, wobei neben dem Radikalanion des TPÄ ein Brombutenylradikal (1) und Natriumbromid entstehen würden. Auch beim Angriff eines Natriumatoms, dessen Ablösung aus dem TDNa auf Grund der Untersuchungen von Keevil u. Bent[26] sowie von Schlenk u. Bergmann[7] als durchaus möglich erscheint, wäre der Primärschritt ein Elektronenübergang vom Natriumatom zum Dibrombuten.

Das in beiden Fällen entstehende Brombutenylradikal (1) ist mit (1a) mesomer

$$\underset{(1)}{Br\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}\dot{C}H_2} \longleftrightarrow \underset{(1a)}{Br\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}CH{=}CH_2}$$

und kann aus beiden "Formeln" in verschiedener Weise reagieren. Es könnte theoretisch

1) mit TPÄ unter Bildung substituierter Tetraphenyläthane reagieren. Diese Möglichkeit kann man aber weitgehend ausschliessen, denn Versuche von E.Müller u. Röscheisen[27] hatten ergeben, dass zwar Alkylhalogenide bei der Umsetzung mit TDNa substituierend wirken können, bei Allylhalogeniden diese Reaktionsweise jedoch nicht auftritt;

2) dem THF ein Wasserstoffatom entreissen. Die Reaktion von intermediär entstandenen Radikalen mit als Lösungsmitteln verwendeten Äthern wird häufig gefunden und kann auch hier nicht ausgeschlossen werden;

3) disproportionieren. Auf Grund der Allylmesomerie des Brombutenylradikals ist eine Disproportionierung wenig wahrscheinlich, ausserdem sind an den C-Atomen 2 und 3 die H-Atome fest gebunden. Am C-Atom 4 herrschtdurch den Einfluss des Bromatoms Elektronenmangel, sodass auch diese H-Atome relativ fest gebunden sind;

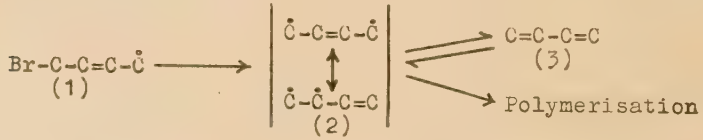
4) sich unter Bildung eines neuen Radikals an die Doppelbindung eines Butens bzw. Butenyls oder intermediär entstandenen Butadiens addieren. Diese Möglichkeit, eine radikalische Polymerisationsreaktion, ist nicht ohne weiteres auszuschliessen. Zudem befinden sich metallisches Natrium und TDNa, die bei Butadien und geeigneten Olefinen ebenfalls eine Polymerisation[28,29] oder Dimerisierung[30] auszulösen vermögen, in der Reaktionslösung, sodass eine Bildung polymerer Produkte sehr wahrscheinlich ist;

5) radikalisch mit einem weiteren Radikal unter Dimerisierung reagieren;

6) nach Aufnahme eines Natriumatoms aus TDNa eine metallorganische Verbindung bilden, die dann mit weiterem Bromid nach einem ionischen Mechanismus reagieren kann.

Diese letztgenannten Reaktionen 5) und 6) würden zu linearen und cyclischen verzweigten und unverzweigten Olefinen führen, weshalb sie etwas ausführlicher besprochen werden sollen.

Zu 5)
Nimmt man für den weiteren Reaktionsverlauf einen radikalischen Mechanismus an, so würde aus dem primär gebildeten Monoradikal (1) das Biradikal (2) entstehen, das einen angeregten Zustand des Butadiens darstellt+):




Das so gebildete Butadien (3) kann mit Natrium bzw. TDNa nach noch nicht völlig geklärtem Mechanismus polymerisieren[29,31], mit TDNa dimerisieren[30] oder aber gasförmig entweichen. Das Brombutenylradikal (1) kann aber auch mit einem weiteren glei-

---

+) Es werden im folgenden nur die Gerüstformeln angegeben, um eine bessere Übersicht zu gewährleisten.

chen Radikal unter Bildung eines 1.8-Dibromoctadien-(2.6) reagieren:

$$2\ \underset{(1)}{Br\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}\dot{C}} \longrightarrow \underset{(4)}{Br\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\text{-}Br} \longrightarrow \underset{(5)}{\dot{C}\text{-}C{=}C\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}\dot{C}}$$

Dieses neue Dibromid (4) kann nun sukzessive mit TDNa zu dem entsprechenden Biradikal (5) reagieren, das unter Kettenverlängerung zu höhermolekularen Produkten zusammentreten oder sich "aus einem der mesomeren Grenzzustände" unter Disproportionierung, wie sie oft bei Radikalen gefunden wird, stabilisieren kann[32]. Dabei würden sich isomere Octadiene neben Octatetraen (das sofort polymerisieren würde[33]) bilden.

Eine intramolekulare Disproportionierung des Biradikals (5) würde zu Octatrienen führen. Auf entsprechende Art kann man die Bildung höhermolekularer Olefine formulieren.

Kombiniert man die Radikale (1) bzw. (1a) analog den obigen Ausführungen, so resultieren, teilweise durch inter- und intramolekulare Disproportionierungsreaktionen, verzweigte sowie unsubstituierte und substituierte cyclische Olefine.

Zu 6)

Bei einem rein ionischen Mechanismus kann die aus dem primär gebildeten Brombutenylradikal (1) durch Anlagerung eines Natriumatoms an das radikalische C-Atom gebildete natriumorganische Verbindung (6) zunächst intramolekular Natriumbromid abspalten, was zu einer aufpolarisierten Formel des Butadiens führen würde:

$$\underset{(1)}{Br\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}\dot{C}} \longrightarrow \underset{(6)}{Br\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C^{\ominus}\,Na^{\oplus}} \longrightarrow \left\{ C^{\oplus}\text{-}C{=}C\text{-}C^{\ominus} \longleftrightarrow C{=}C\text{-}C{=}C \right\}$$

Durch weitere Einwirkung von TDNa auf das Brombuten-natrium (6) kann ein mesomeriefähiges 1.4-Dianion (7) entstehen, das mit 1.4-Dibrombuten-(2) unter Abspaltung von Natriumbromid zu längeren bromhaltigen Molekülen zusammentreten kann, die nun ihrerseits wieder erneut mit TDNa und 1.4-Dibrombuten-(2) entsprechend weiterreagieren können:

$$\underset{(6)}{Br\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\overset{\ominus}{|}\ \overset{\oplus}{Na}} \longrightarrow \underset{(7)}{Na\overset{\oplus}{|}\ \overset{\ominus}{C}\text{-}C{=}C\text{-}C\overset{\ominus}{|}\ \overset{\oplus}{Na}} \longrightarrow Br\text{-}(\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\text{-})_3\text{-}Br \longrightarrow \ldots$$

Das Brombuten-natrium (6) kann sich aber auch direkt mit 1.4-Dibrombuten-(2) zu einem 1.8-Dibromoctadien-(2.6) (4) umsetzen, das mit weiterem TDNa das Dianion (8) bilden kann:

$$\underset{(6)}{Br\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\overset{\ominus}{|}\ \overset{\oplus}{Na}} + Br\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\text{-}Br \longrightarrow \underset{(4)}{Br\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\text{-}Br}$$

$$\underset{(4)}{Br\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\text{-}Br} \xrightarrow{TDNa} \underset{(8)}{Na\overset{\oplus}{|}\ \overset{\ominus}{C}\text{-}C{=}C\text{-}C\text{-}C{=}C\text{-}C\overset{\ominus}{|}\ \overset{\oplus}{Na}}$$

Dieses Dianion (8) kann mit 1.4-Dibrombuten-(2) zu linearen Produkten weiterreagieren oder sich aus der mesomeren Form durch intramolekulare Abspaltung von Natriumhydrid stabilisieren.

Man kann nun aber eine Abspaltung von Natriumhydrid, die auf Grund der Wechselwirkung der negativen Ladungen mit den Doppelbindungen nicht besonders wahrscheinlich ist, unberücksichtigt lassen, wenn man eine Disproportionierungsreaktion nach Whitmore u. Zook[34] formuliert. Nach diesem Mechanismus würde man, ausgehend von Brombutenyl-natrium und 1.4-Dibrombuten-(2), 1-Brombuten-(2) und 1-Brombutadien-(1.3) erhalten, die ihrerseits wieder in die Reaktion eingreifen können. Analoge Disproportionierungsmöglichkeiten sind natürlich auch bei dem primär gebildeten 1.8-Dibromoctadien-(2.6) gegeben.

Durch entsprechende Kombinationen erhält man unter den erwähnten Voraussetzungen ausser linearen unverzweigten auch verzweigte sowie unsubstituierte und substituierte cyclische Olefine.

Eine konsequente theoretische Behandlung ergibt, dass bis zum Trimeren insgesamt mehr als 75 verschiedene, z.T. isomere Olefine auftreten können. Zwar ist die Entstehung einiger dieser Produkte ziemlich unwahrscheinlich, doch kann man die Möglichkeit ihrer Bildung nicht mit Sicherheit ausschliessen.

Manche dieser Olefine können als Komponenten von Diensynthesen weiterreagieren, andere durch anwesende metallorganische Verbindungen isomerisiert werden, ausserdem können viele dieser Stoffe in oft zahlreichen cis-trans-isomeren Formen auftreten, wodurch die Formulierung noch wesentlich komplizierter werden würde.

Bei vielen anderen Umsetzungen von Butadien bzw. Butadienderivaten wurden Produkte gefasst, wie sie bei der theoretischen Betrachtung des Reaktionsablaufs zwischen 1.4-Dibrombuten-(2) und TDNa als Endprodukte möglich erscheinen[35], was die Notwendigkeit dieser Überlegungen zeigt.

b) Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von 1.4-Dibrombuten-(2) mit TDNa (vgl.Tab.S.32)

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von 1.4-Dibrombuten-(2)+) mit TDNa bei Temperaturen zwischen -70°C und +64°C zeigte, dass tatsächlich die Reaktion sehr komplex verläuft. Zur Abtrennung der flüchtigen von den höherpolymeren Reaktionsprodukten sowie dem TPÄ liefert eine Wasserdampfdestillation die besten Ergebnisse. Man erhält so in wechselnden Ausbeuten eine farblose, halogenfreie Flüssigkeit, während das bei der Wasserdampfdestillation zusammen mit dem TPÄ zurückbleibende polymere Produkt nach der Reinigung ein

+) Verschiedene Personen, die mit dieser Verbindung arbeiteten, hatten teils nach 4-monatiger, teils schon nach 1-wöchiger Arbeit unter allergischen Erscheinungen zu leiden, die sich als unerträglicher Juckreiz, Hautrötung und Gesichts- und Gliederschwellung bemerkbar machten. Kurze Zeit nach dem ersten Auftreten der Symptome der Allergie lösten schon Spuren 1.4- oder 1.2-Dibrombuten in der Luft eine heftige Allergie aus, die mehrtägige Arbeitsunfähigkeit zur Folge hatte. Da eine medikamentöse Behandlung keine Besserung brachte, musste schliesslich auf weitere Versuche mit diesen Substanzen verzichtet werden.

Tabelle: Fraktionen aus Umsetzungen von 1.4-Dibrombuten-(2) mit TDNa bei verschiedenen Temperaturen

| Temp. °C | Mol Bromid | Dauer in Std. | Frakt. Nr. | Bad Temp. °C | Druck in Torr | Kp in °C | $n_D^{20}$ | Ausb. in g | Ausb. in g | Gesamtausb. in % | Mol-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -70 | 0,4 | 43 | 1 | 78-150 | 0,5 | 38-80 | 1.4903 | 3,2 | 14,8 | 27,3 | |
| | | | 2 | 190-215 | 0,5 | 89-100 | 1.5011 | 0,9 | 4,2 | | |
| | | | 3 | 220-250 | 0,5 | 105-110 | 1.5030 | 1,8 | 8,3 | | |
| -50 | 0,4 | 12 | 1 | 75-82 | 0,01 | 26-32 | 1.4979 | 2,7 | 12,5 | 34,8 | 167 |
| | | | 2 | 82-90 | 0,01 | 35-69 | 1.5054 | 2,8 | 13 | | 169 |
| | | | 3 | 92-145 | 0,01 | 74-120 | 1.5089 | 1,4 | 6,5 | | 185 |
| | | | 4 | 145-178 | 0,01 | 120-145 | 1.511 | 0,6 | 2,8 | | 208 |
| -40 | 0,2 | 5 | 1 | 60-80 | 0,01 | 41-46 | 1.5033 | 2,0 | 18,5 | 28,7 | |
| | | | 2 | 105-130 | 0,01 | 80-95 | 1.5070 | 1,1 | 10,2 | | |
| -30 | 0,7 | 36 | 1 | 80-115 | 0,5 | 52-72 | 1.4985 | 8,6 | 22,8 | 33,1 | |
| | | | 2 | 125-185 | 0,5 | 77-112 | 1.5039 | 3,0 | 7,9 | | |
| | | | 3 | 193-240 | 0,5 | 118-130 | 1.5041 | 0,9 | 2,4 | | |
| 0 | 0,4 | 32 | 1 | 70-132 | 0,6 | 38-88 | 1.4761 | 4,9 | 22,7 | 40,3 | |
| | | | 2 | 132-208 | 0,8 | 92-131 | 1.4900 | 3,0 | 13,9 | | |
| | | | 3 | 215-247 | 1,0 | 133-140 | 1.4938 | 0,8 | 3,7 | | |
| +20 | 0,6 | 18 | 1 | 75-132 | 0,5 | 40-78 | 1.4670 | 4,5 | 13,9 | 33,2 | |
| | | | 2 | 135-207 | 0,5 | 89-137 | 1.4859 | 4,95 | 15,3 | | |
| | | | 3 | 207-224 | 0,5 | 137-145 | 1.4915 | 1,3 | 4 | | |
| +64 | 0,3 | 36 | 1 | 57-160 | 0,5 | 24-73 | 1.4821 | 3,1 | 14,4 | 26,4 | |
| | | | 2 | 170-196 | 0,5 | 86-124 | 1.4983 | 2,2 | 10,2 | | |
| | | | 3 | 196-242 | 0,5 | 126-138 | 1.5188 | 0,4 | 1,8 | | |

goldgelbes, halogenfreies Öl ergibt, wie es E.Müller u. Röscheisen bei der Umsetzung von TDNa mit Butadien in THF als einziges Reaktionsprodukt erhielten[29]. Bei der Hochvakuumdestillation der wasserdampfflüchtigen Produkte steigen Siedepunkt und Brechungsindex fast kontinuierlich an, sodass die Fraktionen mehr oder weniger willkürlich abgenommen werden müssen.

Die IR-Spektren der 4 abgenommenen Fraktionen aus dem Versuch bei -50°C sind unter sich und mit denjenigen der Produkte aus der Umsetzung bei -40°C praktisch identisch. Die nach Beckmann bestimmten Molekulargewichte ergaben Werte, aus denen geschlossen werden kann, dass die Fraktionen hauptsächlich aus den Tri- und Tetrameren bestehen.

Die katalytische Hydrierung der 2. Fraktion aus dem Versuch bei -50°C zeigt, dass etwa 3 Doppelbindungen pro Molekül vorliegen, wenn man das gefundene Durchschnittsmolekulargewicht von 169 zugrunde legt. Im IR-Spektrum der hydrierten Substanz sind die den Vinylgruppen zugeordneten Banden bei 908, 992, 1410 und 1820 $cm^{-1}$ sowie die der trans-Doppelbindung zugeordneten Bande bei 964 $cm^{-1}$ verschwunden.

c) IR-Spektren der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung bei -40°C

Die IR-Spektren des nichtflüchtigen höherpolymeren Produktes und der beiden flüchtigen Fraktionen aus der Umsetzung bei -40°C sind unter sich sehr ähnlich.

Das IR-Spektrum des goldgelben, nichtflüchtigen Öls zeigt bei etwa 908, 992 und 1410 $cm^{-1}$ starke bis mittlere, bei 1820 $cm^{-1}$ schwache Absorption, was eindeutig auf Vinylgruppen hinweist. Eine starke Bande bei 964 $cm^{-1}$ lässt auf trans-Doppelbindungen schliessen, obwohl die Bande bei 1295-1310 $cm^{-1}$, die mit wechselnder Intensität auftreten soll, nur angedeutet ist. Eine schwache Bande bei 696 $cm^{-1}$ könnte eine cis-Doppelbindung anzeigen; die betreffende Bande ist allerdings nicht sehr charakteristisch. Zwischen 1500 und 1800 $cm^{-1}$ erscheint

nur eine einzige mittelstarke, sehr scharfe Bande bei 1635 $cm^{-1}$, woraus geschlossen werden kann, dass keine konjugierten Doppelbindungen vorhanden sind.

Die für die symmetrischen C-H-Deformationsschwingungen der Methylgruppe charakteristische starke Bande bei 1370-1380 $cm^{-1}$ fehlt, während bei etwa 1440 $cm^{-1}$ eine mittelstarke Bande auftritt, die von Deformationsschwingungen der $-CH_2$Gruppe herrühren könnte. Die Anwesenheit einer Vinylidengruppe kann ganz ausgeschlossen werden, da die entsprechenden Banden bei 885-895 und 1750-1800 $cm^{-1}$ völlig fehlen. Bei 786 $cm^{-1}$ erscheint eine mittelstarke Bande, die von einer trisubstituierten Doppelbindung herrühren könnte, welche von 790-840 $cm^{-1}$ absorbieren soll.

Man kommt also auf Grund des IR-Spektrums zu dem Schluss, dass in dem polymeren Produkt Vinylgruppen sowie trans- und eventuell cis-Doppelbindungen vorkommen. Konjugation tritt nicht auf. Die Anwesenheit von Methylgruppen und trisubstituierten Doppelbindungen ist nicht auszuschliessen; Vinylidengruppen treten nicht auf.

Bei den IR-Spektren der beiden flüchtigen Fraktionen findet man ebenfalls die Banden der Vinylgruppierung und der trans-Doppelbindung. Einzelne Banden im Bereich von 680-800 $cm^{-1}$ sind leicht verschoben. Zusätzlich treten schwache Banden auf bei 1655, 1186 (bei der 1. Fraktion sehr scharf), 850 und 726 $cm^{-1}$, sowie bei der 2. Fraktion eine Bande bei 1095 $cm^{-1}$. Eine Zuordnung kann nicht ohne weiteres gegeben werden.

## 2. Umsetzung von 1.4-Dichlorbuten-(2) mit TDNa

Es lag nahe, nachzuprüfen, ob ein Wechsel des Halogens im 1.4-Dihalogenbuten-(2) irgendwelche Unterschiede in Bezug auf Reaktivität, Reaktionsprodukte und Ausbeuten bewirkt. E.Müller u. Röscheisen[25] hatten gefunden, dass dies bei der Bildung von Dibenzyl aus Benzylhalogenid und TDNa praktisch nicht der

Fall ist, weshalb zu erwarten war, dass sich auch beim Übergang von 1.4-Dibrom- zu 1.4-Dichlor-buten-(2) keine grossen Unterschiede zeigen würden.

Zur Prüfung dieser Frage wurde 1.4-Dichlorbuten-(2) mit TDNa bei -50°C umgesetzt. Die Reaktion verläuft gleich wie bei den Ansätzen mit der Bromverbindung. Die Aufarbeitung ergibt ausser etwa 50% höherpolymeren Produkten rund 30% wasserdampfflüchtige Substanzen. Die Gaschromatogramme der Fraktionen sind bis auf die relativen Flächen fast identisch mit den Chromatogrammen aus Ansätzen mit 1.4-Dibrombuten-(2).

Es zeigt sich also, dass ein Ersatz von Brom durch Chlor keine wesentlichen Unterschiede in Bezug auf Reaktivität und Umsetzungsprodukte bewirkt. Auf Umsetzungen mit 1.4-Dijod- und 1.4-Difluor-buten-(2) wurde verzichtet.

Die katalytische Hydrierung des bei der Wasserdampfdestillation verbleibenden polymeren Produktes aus obigem Versuch ergibt, dass 10% weniger Wasserstoff aufgenommen werden als dem Verhältnis 1 Doppelbindung auf je 4 C-Atome entsprechen würde. Dieser Doppelbindungsschwund überrascht nicht, denn nach den Ausführungen auf S.29 können die theoretisch möglichen Reaktionsprodukte teilweise polymerisieren.

## 3. Umsetzung von 1.2-Dibrombuten-(3) mit TDNa

Um zu prüfen, ob eine "vorgebildete Allylumlagerung" irgendwelche Einflüsse auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte hat, wurde 1.2-Dibrombuten-(3) mit TDNa bei +20°C und -30°C zur Reaktion gebracht. Bei diesen Umsetzungen betrugen die Ausbeuten an flüchtigen Produkten 25% bei +20°C und 27% bei -30°C. Die Gaschromatogramme zeigen die gleichen Peaks wie die der flüchtigen Produkte aus 1.4-Dibrombuten-(2) und TDNa. Die IR-Spektren der Fraktionen sind denen der Produkte aus 1.4-Dibrombuten-(2) (vgl.S.33) sehr ähnlich. Die für die asymmetrische C-H-Deformationsschwingung der Methylgruppe charakteristi-

sche Bande bei 1440 $cm^{-1}$ ist vorhanden, ausserdem tritt bei 1370 $cm^{-1}$ eine schwache, aber sehr scharfe Bande auf, die der symmetrischen C-H-Deformationsschwingung der Methylgruppe zugeordnet wird und die bei den Produkten aus 1.4-Dibrombuten-(2) fehlt.

Was die relativen Intensitäten anbetrifft, so sind die Vinylbanden, verglichen mit der Bande der trans-Doppelbindung bei 964 $cm^{-1}$, bei den Produkten aus 1.2-Dibrombuten-(3) deutlich stärker als bei denen aus 1.4-Dibrombuten-(2). Das würde darauf hinweisen, dass bei der Umsetzung von 1.2-Dibrombuten-(3) mit TDNa mehr verzweigte Produkte entstehen, dass die "vorgebildete Allylumlagerung" also tatsächlich die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte beeinflusst. Allerdings kann dieser Befund nur als Hinweis gewertet werden, denn über die Reinheit des verwendeten 1.2-Dibrombuten-(3) können keine Aussagen gemacht werden, weil es sich schon in der Kälte allmählich, bei 100°C sogar innerhalb weniger Minuten, in 1.4-Dibrombuten-(2) umlagert. Da die Umsetzung mit TDNa aber 6-7 Std. beanspruchte, muss damit gerechnet werden, dass sich ein Teil des 1.2-Dibrombuten-(3) während dieser Zeit in 1.4-Dibrombuten-(2) umgelagert hat.

## 4. Anwendung gaschromatographischer Methoden+)

Die auf Grund der Siedepunkte und der Brechungsindices vermutete komplexe Zusammensetzung der bei den beschriebenen Umsetzungen von 1.4- bzw. 1.2-Dihalogenbutenen erhaltenen flüchtigen Produkte wurde durch gaschromatographische Untersuchungen bestätigt. Das Trennproblem machte es erforderlich, analytische und präparative Kolonnen mit verschiedenen stationären Phasen, die zum Teil selbst gebaut und entwickelt werden mussten, einzusetzen. Späterhin war für das gaschromatographi-

+) Gearbeitet wurde mit einem Gaschromatographen GC 2 der Fa. Beckman.

sche Arbeiten das 1959 erschienene Buch "Gaschromatographie" von E.Bayer[36] eine wertvolle Hilfe.

a) Prüfung auf gasförmige Reaktionsprodukte

Bei den verschiedenen Umsetzungen mit TDNa wurden Kühlfallen hinter das Reaktionsgefäss geschaltet, teilweise auch langsam Stickstoff durch die Lösung geleitet. Die gaschromatographische Prüfung der in den Kühlfallen kondensierten farblosen Flüssigkeiten ergab, dass sie in allen Fällen nur aus Butadien und THF bestanden. Die Ergebnisse wurden durch Vergleichsproben gesichert.

b) Prüfung der Destillationsprodukte

Die Prüfung an einer 180 cm-Siliconkolonne der Fa. Beckman ergab mindestens 15 Komponenten, die in allen Fraktionen vorkommen, wenn auch teilweise in verschiedenen Verhältnissen. Daraus war ersichtlich, dass zu einer destillativen Trennung der Reaktionsprodukte in einzelne Komponenten eine grössere Menge Reaktionsprodukt hergestellt werden müsste. Die durch das 1.4- und 1.2-Dibrombuten verursachte Allergie (vgl. Anm.S.31) machte es aber unmöglich, entsprechende Mengen an Halogenverbindung herzustellen und umzusetzen. Daher wurden Kolonnen zur präparativen gaschromatographischen Trennung hergestellt mit dem Ziel, einzelne Komponenten zu isolieren, um wenigstens Anhaltspunkte über die Reaktionsprodukte zu bekommen.

Vor der präparativen Trennung wurden sämtliche Kühlfallenprodukte aus der Hochvakuumdestillation vereinigt und über eine Vigreux-Kolonne destilliert; mit den vereinigten Fraktionen der Hochvakuumdestillation wurde entsprechend verfahren. Die Destillate wurden in 23 Fraktionen unterteilt, deren gaschromatographische Prüfung an einer Siliconkolonne insgesamt 16 Komponenten ergab.

### Präp. Trennung mit Siliconöl als fl. Phase (Kol. PEB 1)

Eine Prüfung der durch die präparative Kolonne PEB 1 abgetrennten Fraktionen an der käuflichen Carbowax-Kolonne 4000 der Fa. Beckman ergab, dass Fraktionen, die auf Grund der Prüfung an der analytischen Siliconkolonne der Fa. Beckman als einheitlich angesehen worden waren, an der Kolonne AEB 1 aufspalteten. Daher wurde eine analytische Kolonne AEB 3 mit Polyglykol 4000 + 10% Silbernitrat als stationärer Phase hergestellt, da nach Bradford, Harvey u. Chalkley[37] die Selektivität für ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Zusatz von Silbernitrat zur flüssigen Phase verändert wird. Tatsächlich war diese Kolonne den bisher verwendeten, vor allem der Siliconkolonne, deutlich überlegen.

Nach Literaturangaben[36] waren mit $\beta,\beta'$-Bis(propionitril)-ether als flüssiger Phase bei der Trennung von Olefingemischen sehr gute Erfahrungen gemacht worden, jedoch liegt die maximale Arbeitstemperatur dieser Kolonne bei nur 70°C. Daher wurde eine analytische Kolonne AEB 3 hergestellt, die als flüssige Mischphase Polyacrylnitril und Polyglykol 4000 enthält, in der Hoffnung, dass die Trennwirkung durch die Anwesenheit der Nitrilgruppen ähnlich selektiv sein würde, dass man aber bei Temperaturen bis 220°C arbeiten könnte. Die Selektivität war aber unbefriedigend, ebenso diejenige einer analytischen Polyglykolkolonne AEB 2, bei der das Trägermaterial vor dem Beladen mit flüssiger Phase mit einer Silberauflage von rund 25% versehen worden war.

### Präparative Trennung mit Polyglykol 4000/Silbernitrat (Kol. PEB 2)

Da die Trennwirkung der präparativen Kolonne PEB 1 unbefriedigend war, wurde eine präparative Kolonne PEB 2 hergestellt, die der analytischen Kolonne AEB 1 entsprach. Damit waren, teilweise durch mehrfache Fraktionierungen und in Kombination mit der präparativen Kolonne PEB 1, 4 Fraktionen

erhalten, die bei analytischen Prüfungen an den verschiedenen Kolonnen kaum aufspalteten, wenn auch die isolierten Mengen nur für IR-Spektren und Molekulargewichtsbestimmungen, nicht aber für chemische Umsetzungen, ausreichten.

## 5. Untersuchung der gaschromatographisch abgetrennten Fraktionen

### a) 1. Fraktion

Das IR-Spektrum der Fraktion ist identisch mit einem Vergleichsspektrum von authentischem Vinylcyclohexen-(3).

### b) 2. Fraktion

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann ergibt den Wert 104, es handelt sich also um ein dimeres Produkt.

Das IR-Spektrum der Substanz zeigt überraschend schwache Absorption bei den für die Vinylgruppe typischen Frequenzen. Bei 964 $cm^{-1}$ befindet sich eine starke und bei etwa 1300 $cm^{-1}$ eine schwache Bande, die von einer trans-Doppelbindung herrühren dürften; eine mittlere Bande bei 700 $cm^{-1}$ könnte eine cis-Doppelbindung anzeigen.

Aus dem Vergleich der Intensitäten muss geschlossen werden, dass die schwachen Banden der Vinylgruppe entweder von einer Verunreinigung stammen, oder aber dass sich im Molekül neben einer endständigen noch zwei mittelständige Doppelbindungen befinden.

Bei 1435 und 1447 $cm^{-1}$ treten starke Banden auf, bei 1374 $cm^{-1}$ eine schwache Bande, sodass die Anwesenheit einer Methylgruppe wahrscheinlich ist.

Wenn man nun annimmt, dass das Molekül nur zwei mittelständige, aber keine endständigen Doppelbindungen besitzt, so kann es sich, wie theoretische Überlegungen an Hand der Aus-

führungen auf S.27ff ergeben, nur um Octadien-(2.6) oder Cyclooctadien-(1.5) handeln. Die zweite Möglichkeit scheidet aber aus, denn ein Vergleichsspektrum von authentischem Cyclooctadien-(1.5) war verschieden vom Spektrum der Fraktion. Nimmt man dagegen an, dass das Molekül 1 endständige und 2 mittelständige Doppelbindungen aufweist, so kommt nur das Octatrien-(1.3.6) in Frage. Diese Verbindung hat konjugierte Doppelbindungen, müsste also im Bereich von 1500-1800 $cm^{-1}$ absorbieren. Davon ist aber im IR-Spektrum der Fraktion nichts zu sehen.

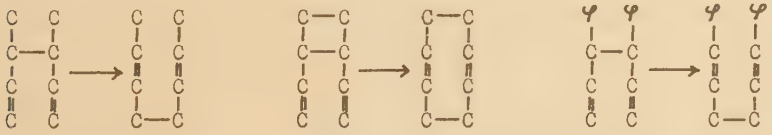
Es kann sich demnach nur um das Octadien-(2.6) handeln.

c) 3. und 4. Fraktion

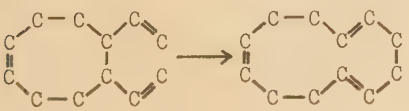
Nach gaschromatographischen Ergebnissen unterscheiden sich die beiden Fraktionen dadurch, dass Fraktion 3 etwas mehr Nebenprodukte enthält als Fraktion 4. Die IR-Spektren sind praktisch identisch. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Wert 158 für die 3. und 164 für die 4. Fraktion; es handelt sich also um ein trimeres Produkt. Starke Banden im IR-Spektrum bei 908, 990 und 1415 $cm^{-1}$ sowie eine mittlere Bande bei etwa 1830 $cm^{-1}$ zeigen die Anwesenheit von Vinylgruppen. Mittlere Banden bei 714 und 964 und eine schwache Bande bei etwa 1290 $cm^{-1}$ lassen auf cis- bzw. trans-Doppelbindung schliessen. Ein Hinweis auf die Anwesenheit einer Methylgruppe ist im Spektrum nicht vorhanden. Quantitative Messungen der Vinylbande bei 908 $cm^{-1}$ im Vergleich zur Vinylbande des Vinylcyclohexen-(3) ergaben, dass im Molekül 2 Vinylgruppen vorhanden sein müssen. Auf Grund theoretischer Überlegungen (vgl. S.27ff) kämen nur das Dodecatrien-(1.6.11) oder das 4.6-, 4.7- oder 5.6-Divinylcycloocten in Betracht. Nach Brügel[38] soll Cycloocten bei 1653 $cm^{-1}$ absorbieren. Die Substanz zeigt bei 1640 $cm^{-1}$ eine starke, sehr scharfe Bande. Da einerseits unter dem Einfluss der Vinylgruppen im Divinylcyclooctен eine Verschiebung des Absorptionsmaximums möglich ist, das Dodecatrien-(1.6.11) andererseits in diesem Bereich si-

cher nicht absorbieren wird, kommen nur die drei Divinylcyclooctene in Betracht.

Nun hatten E.Müller u. Röscheisen[25] bei der Dimerisierung von 1-Chlorbuten-(2) mit TDNa zwar 36% Octadien-(2.6) und 22% 3-Methylheptadien-(1.5) erhalten, aber kein 3.4-Dimethylhexadien-(1.5). Desgleichen erhielten Kharasch, Lambert u. Urry[39] bei der Umsetzung von 3-Phenyl-allylchlorid mit Grignardverbindung und Kobaltchlorid 1.6- und 1.4-Diphenylhexadien-(1.5), aber kein 3.4-Diphenylhexadien-(1.5). In beiden Fällen wurde also die zu erwartende 1.2-Divinylverbindung nicht gefasst. Bei der Umsetzung von 3-Phenyl-allylchlorid mit Magnesium erhielt Koch[40] neben den anderen Wurtzprodukten zwar 3-5% Divinyl-dibenzyl, er konnte aber zeigen, dass dieses sich bei T>100°C quantitativ in 1.6- und 1.4-Diphenylhexadien-(1.5) umlagert. Später fand auch Vogel[41], dass sich gewisse cis-1.2-Divinylverbindungen unter bestimmten Bedingungen isomerisieren lassen, z.B. entsteht beim Erwärmen von cis-1.2-Divinyl-cyclobutan quantitativ cis,cis-Cyclooctadien. In einer analogen Reaktion könnten sich bei den oben erwähnten Umsetzungen die primär entstandenen 1.2-Divinylverbindungen umgelagert haben (Cope-Umlagerung von Diallylsystemen[42]):



Wenn man diese Reaktion sinngemäss auf das bei der Umsetzung von 1.4- bzw. 1.2-Dibrombuten mit TDNa theoretisch mögliche 5.6-Divinylcyclooctен übertragen darf, so müsste Cyclododecatrien entstehen. Da diesem die Vinylgruppen fehlen, kämen zur Deutung der IR-Spektren von Fraktion 3 und 4 nur noch das 4.6- und 4.7-Divinylcycloocten in Betracht. Ob ein Gemisch dieser beiden Verbindungen vorliegt oder eine reine Verbindung,



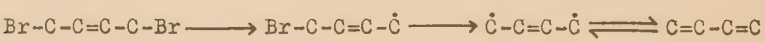
kann nach dem vorliegenden Material nicht entschieden werden.

Dass bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von 1.4- bzw. 1.2-Dibrombuten mit TDNa kein Cyclododecatrien gefunden wurde, zeigt, dass dieses bzw. das 5.6-Divinylcycloocten bei der Reaktion höchstens in ganz geringem Masse gebildet wird.

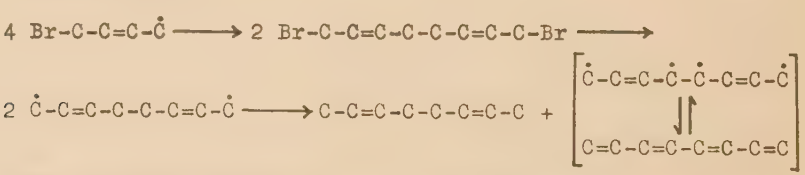
Nimmt man für die Bildung der gefundenen Verbindungen einen radikalischen Mechanismus an, so kann man den Verlauf folgendermassen wiedergeben:

Bildung von

1) Butadien

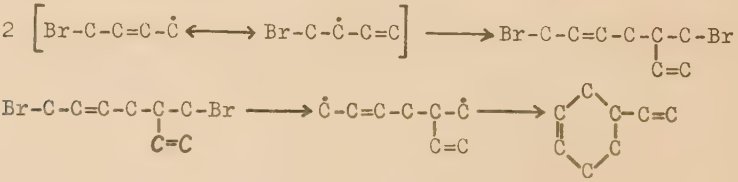


2) Octadien-(2.6)

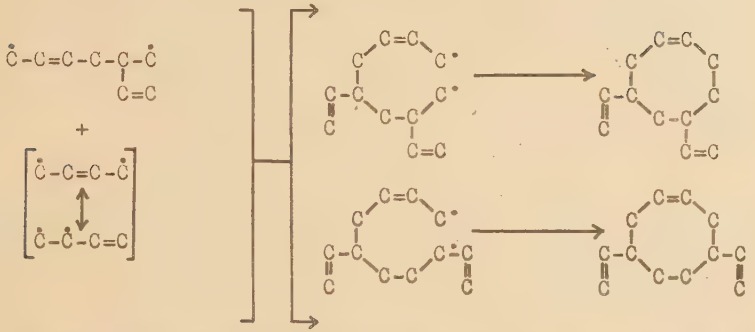


(Das nach diesem Mechanismus ebenfalls entstehende Octatetraen würde polymerisieren[33])

3) Vinylcyclohexen-(3)



4) 4.6- bzw. 4.7-Divinylcycloocten



Auch nach einem ionischen Mechanismus lässt sich die Bildung der gefundenen Produkte erklären[43].

## 6. Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Tetraphenyläthan-dinatrium mit 1.2- und 1.4-Dihalogenbutenen können, wie an Hand theoretischer Überlegungen gezeigt wurde, neben polymeren Produkten eine Fülle von z.T. isomeren Verbindungen entstehen. Die gaschromatographische Untersuchung der flüchtigen Reaktionsprodukte aus diesen Umsetzungen an analytischen Kolonnen bestätigte diese Überlegungen.

Mit Hilfe präparativ-gaschromatographischer Methoden konnten einzelne flüchtige Komponenten isoliert und identifiziert werden. Neben Butadien entstehen durch lineare Dimerisierung das Octadien-(2.6) und durch verzweigte Dimerisierung mit anschliessendem Ringschluss Vinylcyclohexen-(3) sowie durch analoge Trimerisierung 4.6- bzw. 4.7-Divinylcycloocten. Die Bildung dieser Produkte kann sowohl mit einem radikalischen als auch mit einem ionischen oder gemischt radikalisch-ionischen Mechanismus erklärt werden.

Die Bildung des Vinylcyclohexens und des Divinylcyclooctens kann man sich formal durch eine Diensynthese aus inter-

mediär gebildetem Butadien vorstellen. Aus Butadien wurden diese Verbindungen bisher nur bei höherer Temperatur und unter Druck erhalten+).

## C. Weitere Umsetzungen mit Tetraphenyläthan-dinatrium und 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-dinatrium

### 1. Norcaran aus der Umsetzung von TDNa mit Methylenbromid bzw. -chlorid und Cyclohexen

In den letzten Jahren haben die Veröffentlichungen über die Herstellung von Cyclopropanderivaten durch Addition von intermediär entstandenen "Methylenen" bzw. "Carbenen" an olefinische Doppelbindungen einen grossen Umfang erreicht. Ganz allgemein werden die dazu benötigten Carbene oder Methylene durch photolytische Zersetzung von Diazoverbindungen, durch Abspaltung von zwei Halogenatomen aus geminalen Dihalogenverbindungen mit Metallen (z.B. Zink-Kupfer-Legierung) oder durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus geeigneten Halogenverbindungen mittels Basen hergestellt.

Setzt man Dibrommethan in Gegenwart von Cyclohexen mit TDNa bei Raumtemperatur um, so entsteht neben harzigen Pro-

+) Ziegler u. Wilms[44] isolierten z.B. Vinylcyclohexen als Hauptprodukt neben wenig Cyclooctadien-(1.5), und Reed[45] erhielt (unter anderen Versuchsbedingungen) ausserdem noch geringe Mengen eines trimeren Produktes. Bei der mit Ziegler-Katalysatoren durchgeführten "gezielten" Cyclisierung nach Wilke[46] werden dagegen praktisch nur unverzweigte Ringe erhalten.

dukten in 14% Ausbeute Norcaran, wie durch Vergleich der IR-Spektren mit dem Spektrum einer authentischen Probe Norcaran gezeigt wurde. Dabei muss bei Verwendung katalytischer Mengen TPÄ durch vorsichtiges Eintropfen der Halogenidlösung in die TDNa-Lösung die Umsetzung so geleitet werden, dass die Reaktionslösung durch stetig nachgebildetes TDNa immer rot bleibt.

Bei der analog durchgeführten Umsetzung mit Dichlormethan wird bei Verwendung katalytischer Mengen TPÄ nach kurzer Zeit die TDNa-Lösung irreversibel entfärbt, der in der Lösung befindliche Natriumdraht färbt sich an der Oberfläche schwarz und die Umsetzung muss abgebrochen werden. Führt man die Umsetzung dagegen bei Siedetemperatur durch, so bleibt bei langsamem Zutropfen die rote Farbe der Reaktionslösung bis zum Schluss erhalten. Dabei beträgt die Ausbeute an Norcaran 12,5%.

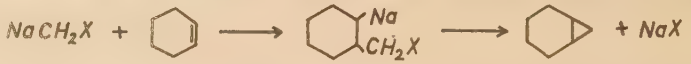
Dass die Ausbeuten gering sind, überrascht nicht, denn beim Reaktionsverlauf muss die 1. Stufe radikalisch gedeutet werden. Trotzdem sind sie noch gleich wie die Ausbeuten aus der Umsetzung von Methylenbromid mit Methyllithium in Gegenwart von Cyclohexen, bei der Miller u. Kim[47] ebenfalls nur 14% Norcaran erhielten.

Den Verlauf der Reaktion kann man sich folgendermassen vorstellen: Beim 1. Reaktionsschritt wird unter Abspaltung von Natriumhalogenid ein Halogenmethylradikal gebildet, das mit einem weiteren Natriumatom unter Bildung von Halogenmethyl-natrium reagiert:

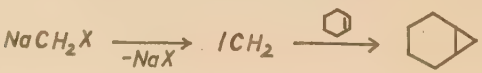
$$CH_2X_2 \xrightarrow{Na} \dot{C}H_2X \xrightarrow{Na} NaCH_2X$$

Diese Verbindung wird sehr instabil sein, denn Closs u. Closs[48] konnten bei der Carbonisierung eines Reaktionsgemisches aus n-Butyl-lithium und Methylenchlorid - wobei sich intermediär durch Ummetallierung Dichlormethyl-lithium bilden müsste - bei -70°C keine Dichloressigsäure finden. Hoberg[49] stellte neuerdings fest, dass die Reaktionsfähigkeit metallorganischer Verbindungen der Form R-CHX(M) gegenüber Doppelbindungen sehr viel grösser ist als die "normaler" metallorganischer

Verbindungen der Form $R\text{-}CH_2M$. Man kann daher annehmen, dass die hier intermediär gebildete Verbindung $NaCH_2X$ sich sofort an die Doppelbindung des Cyclohexens anlagert und dann unter Abspaltung von Natriumhalogenid der Dreiring gebildet wird:




Bisher wurde bei vergleichbaren Umsetzungen der Reaktionsmechanismus über ein Carben formuliert:




jedoch erscheint das nach den Untersuchungen von Hoberg zumindest fraglich.

Von dem eingesetzten Tetraphenyläthylen konnten trotz schonender Aufarbeitung nur rund 60% zurückgewonnen werden, sodass angenommen werden kann, dass es zum Teil in die Reaktion eingegriffen hat, doch konnten aus den harzigen Rückständen keine weiteren Produkte isoliert werden.

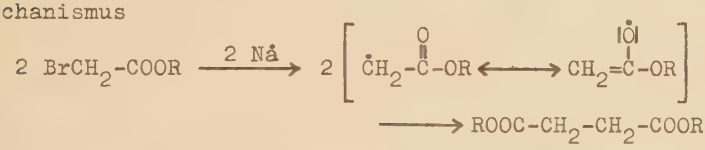
2. Bernsteinsäure-di-tert.-butylester aus Bromessigsäure-tert.-butylester und TDNa-Lösung

Aus den Versuchen von E.Müller u. Röscheisen[25] hatte sich ergeben, dass Benzyl- und einfache Allylhalogenide mit TDNa in guten Ausbeuten die dimeren Produkte ergeben. Andererseits hatten Versuche derselben Autoren gezeigt[50], dass Benzoylchlorid mit TDNa in nicht ganz übersichtlicher Weise reagiert, wobei die gefundenen Produkte den Schluss zulassen, dass die Carbonylgruppe, eventuell unter Ketylbildung, entscheidend in den Reaktionsverlauf eingreift und die Bildung des erwarteten Dimeren verhindert. Eine Dimerisierung einer geeigneten Halogenverbindung mit Carbonylfunktion könnte aber erreicht werden, wenn die Carbonylgruppe geschützt ist. Als Beispiel wurde der Bromessigsäure-tert.-butylester gewählt,

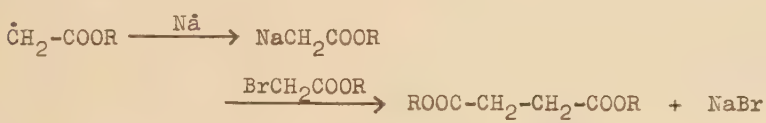
dessen raumerfüllende tert.-Butylgruppen den Carbonylsauerstoff weitgehend abschirmen. Als zusätzliche Vorsichtsmassnahme wurde die Bromverbindung vorgelegt und eine fertige TDNa-Lösung zugetropft, um die Reaktionszeit des eventuell gebildeten dimeren Produktes mit TDNa abzukürzen.

Wie erwartet, erhält man unter diesen Bedingungen neben 16% unverändertem Bromester in fast 50% Ausbeute Bernsteinsäure-di-tert.-butylester, während das eingesetzte TPÄ zu mehr als 90% wiedergewonnen werden konnte.

Die Reaktion lässt sich sowohl nach einem radikalischen Mechanismus



wie auch durch eine Dimerisierung über eine metallorganische Verbindung erklären:



Wie aus der Rückgewinnung unveränderten Bromesters trotz Verwendung stöchiometrischer Mengen TDNa-Lösung ersichtlich ist, muss eine Nebenreaktion unter Verbrauch von Natrium bzw. TDNa ablaufen. Durchaus denkbar wäre z.B. eine Art Esterkondensation, wobei höherpolymere Produkte entstehen könnten, während eine Acyloinkondensation, an die man ebenfalls denken könnte, wegen des Fehlens von metallischem Natrium wohl nicht in Frage kommen wird. Mit Naphthalin-natrium lässt sich wenigstens keine Acyloinkondensation durchführen, wie Horner[51] neulich gezeigt hat.

### 3. Succindialdehyd-bisdiäthylacetal aus Bromacetaldehyd-diäthylacetal und TDNa-Lösung

Bei Acetalen ist die Carbonylgruppe vollständig geschützt mit Gruppen, die in alkalischem Milieu beständig sind. Man sollte daher annehmen, dass eine Dimerisierung von α-Halogendiacetalen durch Halogenabspaltung mittels TDNa mit besonders guten Ausbeuten verläuft. Bei der Umsetzung von Bromacetaldehyd-diäthylacetal mit TDNa/THF-Lösung erhält man aber neben fast 20% unverändertem Bromacetal nur 35% des dimeren Produktes, was umso erstaunlicher ist, da doch Darzens u. Meyer[52] bei der Umsetzung des gleichen Acetals mit Natrium in Äther unter Zusatz einer Spur Peroxid das Dimerisierungsprodukt in 81%iger Ausbeute erhielten. Man muss annehmen, dass das Fehlen des Peroxids als Initiator der Radikalreaktion oder aber die höhere Reaktionsbereitschaft des TDNa an der geringen Ausbeute schuld ist, dass TDNa für Umsetzungen dieser Art also zu reaktiv ist.

Den Verlauf der Umsetzung wird man sich ebenfalls radikalisch vorzustellen haben:

$$Br\text{-}CH_2\text{-}CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na} \dot{C}H_2\text{-}CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow \left[\text{-}CH_2\text{-}CH(OC_2H_5)_2\right]_2$$

Das intermediär entstandene Radikal könnte aber auch als Konkurrenzreaktion unter Aufnahme eines weiteren Elektrons zu einem Anion reagieren

$$\dot{C}H_2\text{-}CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na} Na^{\oplus}\,{}^{\ominus}CH_2\text{-}CH(OC_2H_5)_2$$

das dann mit dem Lösungsmittel Folgereaktionen eingehen könnte. Eine Abspaltung von Äthylat, die zu einem Vinyläther führen würde (der in Anwesenheit von Basen und Radikalen nicht polymerisieren dürfte),

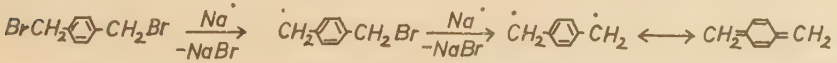
$${}^{\ominus}CH_2\text{-}CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow \left[{}^{\ominus}CH_2\text{-}\overset{\ominus}{C}H\text{-}OC_2H_5 \longleftrightarrow CH_2{=}CH\text{-}OC_2H_5\right] + {}^{\ominus}OC_2H_5$$

scheint aber nicht stattzufinden, denn auch bei schonender Aufarbeitung wurde kein Vinyläther erhalten.

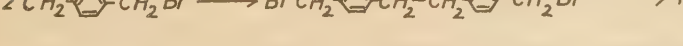
## 4. Umsetzung von p-Xylylendibromid mit TDNa-Lösung bei -76°C

Im Jahre 1947 erhielt Szwarc[53] durch Pyrolyse von gasförmigem p-Xylol Poly-p-Xylylen, und Errede u. Landrum[54] gelang es 1957, durch Pyrolyse von p-Xylol erhaltenes, monomeres p-Xylylen in verdünnten Lösungen herzustellen und damit bei tiefer Temperatur verschiedene Umsetzungen durchzuführen. E.Müller u. Röscheisen[25] hatten bei der Umsetzung von p-Xylylendibromid mit TDNa 88% polymere Produkte erhalten. Es schien nun interessant zu prüfen, ob bei dieser Umsetzung als Zwischenprodukt auftretendes p-Xylylen fassbar bzw. nachweisbar wäre.

Zu diesem Zweck wurde zu einer auf -76°C gehaltenen Lösung von p-Xylylendibromid in THF eine auf -74°C gekühlte, von überschüssigem Natriummetall freie TDNa-Lösung zugetropft und nach Beendigung der Reaktion mit einer ebenfalls vorgekühlten Jodlösung versetzt mit dem Ziel, eventuell in Lösung vorhandenes p-Xylylen als Dijodid abzufangen. Bei der Aufarbeitung wurden neben 93% des eingesetzten TPÄ jedoch nur 76% Poly-p-Xylylen gefasst, aber kein p-Xylylendijodid. Das scheint darauf hinzuweisen, dass bei der schrittweisen Reaktion



schon das beim 1. Schritt gebildete Radikal unter Dimerisierung weiterreagiert



sodass das eigentliche p-Xylylen gar nicht erst entsteht, oder aber dass die Konzentration an p-Xylylen in der Lösung zu hoch und dadurch eine Polymerisation erleichtert ist (vgl. Errede u. Landrum[54]).

## 5. Umsetzung von Benzylchlorid und p-Methoxy-benzylchlorid mit 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-dinatrium

Die Umsetzungen geeigneter Halogenverbindungen mit TPBu/Na anstelle von TDNa verlaufen erwartungsgemäss genau so wie die analogen Umsetzungen mit TDNa. Benzylchlorid liefert 72,5% Dibenzyl, während die Ausbeute bei Verwendung von TDNa nach E.Müller u. Röscheisen[25] bei 80% liegt; p-Methoxy-benzylchlorid liefert 50,4% p,p'-Dimethoxy-dibenzyl, während E.Müller u. Röscheisen bei der Umsetzung von 1-p-Methoxyphenyl-1-chlor-propan mit TDNa 62% der dimeren Verbindung isolierten. Die Ausbeuten bei Verwendung von TPBu liegen also in diesen Fällen zwar etwas niedriger, aber doch in vergleichbarer Grössenordnung.

## 6. Zusammenfassung

Ein Vergleich der hier gewonnenen Erkenntnisse bei den Umsetzungen mit TDNa mit den Ergebnissen von E.Müller u. Röscheisen zeigt, dass die Reaktionen von TDNa mit Halogenverbindungen umso uneinheitlicher verlaufen, je mehr sich die Halogenverbindungen vom Typ des einfachen Benzyl- bzw. Allylhalogenids entfernen. Das ist verständlich, denn das vom TDNa leicht als Atom abgegebene Natrium ist naturgemäss sehr reaktiv und vermag neben den Halogenatomen auch andere geeignete Gruppen anzugreifen.

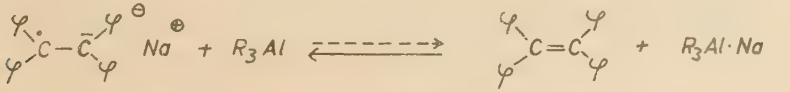
Tetraphenylbuten-dinatrium reagiert erwartungsgemäss im gleichen Sinn wie Tetraphenyläthan-dinatrium, wie an zwei Beispielen gezeigt wurde.

## D. Umsetzung von Aluminiumverbindungen mit Alkalimetallen

Die Elemente der 3. Hauptgruppe vermögen, wie schon seit fast 100 Jahren bekannt ist[55], metallorganische Verbindungen zu bilden, die am zentralen, dreibindigen Metallatom über eine Elektronenlücke verfügen und daher Gruppen mit freiem Elektronenpaar wie Amine oder Phosphine sowie Basen wie das Phenylanion oder das Triphenylmethylanion unter Komplexbildung anlagern können[56]. Selbst Lösungsmittel mit Elektronen-Donator-Eigenschaften wie Aromaten oder Äther reagieren mit Aluminiumorganylen zu teilweise ziemlich stabilen Komplexen $LMR_3$ mit der Resonanzformel $L^+MR_3^-$ [57]. Die Boraryle können zudem, wie Krause u. Polack[58] nachgewiesen haben, Alkalimetalle unter Bildung gefärbter Verbindungen addieren. Dieselben Autoren berichteten in einer vorläufigen Mitteilung[59], dass sich Natrium auch an Triphenylaluminium addieren kann.

Auf Grund der Eigenschaften und Umsetzungen des Tetraphenyläthan-dinatriums, die in Kap. A-C beschrieben wurden, sollte man annehmen, dass TDNa auch an Aluminiumaryle sein Natrium leicht abgeben kann; ausserdem konnten Wittig u. Stilz[60] das Triphenylbor-lithium aus Triphenylbor und TDLi intermediär herstellen, denn bei der Alkoholyse des Reaktionsgemisches mit Methanol erhielten sie neben 92% Wasserstoff 76% Tetraphenyläthylen, nicht aber Tetraphenyläthan, wie man es bei der Alkoholyse von TDLi erhalten müsste.

Die durchgeführten Vorversuche zeigten jedoch, dass Tetraphenyläthan-mono-natrium z.B. mit Trimesitylaluminium entweder gar nicht reagiert oder aber nur bis zu einem Gleichgewicht



Da bei diesen Umsetzungen das EPR-Spektrum des Tetraphenyl-äthan-mono-natriums nur eine geringe Intensitätsänderung aufweist, muss man annehmen, dass das Gleichgewicht, wenn es überhaupt besteht, praktisch ganz auf der Seite der Ausgangsverbindungen liegen muss.

Dass aber Aluminiumaryle unter geeigneten Bedingungen trotzdem mit Alkalimetallen, vor allem mit Kalium, reagieren können, darüber soll in diesem Kapitel berichtet werden.

## 1. Umsetzung von Triphenylaluminium ($\varphi_3Al$) mit Kalium in verschiedenen Lösungsmitteln

Schüttelt man $\varphi_3Al$ bei Raumtemperatur unter Stickstoff mit Kaliummetall in Dioxan, so färbt sich die Lösung erst gelb, dann gelbgrün und schliesslich braun. Im EPR-Spektrum findet man ein schwaches Signal, das ganz allmählich stärker wird. Nach 5 Tagen treten 13 Linien auf, die z.T. weiter aufspalten, nach weiteren 8 Tagen zeigt sich nur eine breite Linie ohne Aufspaltung von schwächerer Intensität, die wochenlang bestehen bleibt. Bei höherer Temperatur erhält man kein Signal.

Verwendet man, um die Reaktion beschleunigen und gleichzeitig das Kalium dosieren zu können, Kaliumstaub in Ligroin, so erhält man mit Dioxan als zusätzlichem Lösungsmittel (denn $\varphi_3Al$ ist in Ligroin fast unlöslich) erst nach 3 Tagen ein schwaches Signal, das sich allmählich innerhalb von 37 Tagen zu einer symmetrischen Linie mit Andeutung einer Aufspaltung verstärkt.

Nimmt man Dimethoxyäthan (DMÄ) als Lösungsmittel und gibt 1 Äquivalent Kaliumstaub in Ligroin pro $\varphi_3Al$ zu, so erhält man über gelb und grün eine rotbraune Lösung, die sich alsbald in zwei Phasen, in wenig schweres, rotbraunes Öl und eine schwach goldgelbe Lösung, trennt. Weder das rotbraune Öl noch die goldgelbe Lösung ergeben ein EPR-Signal. Bei Verwendung von 2 Äquivalenten Kaliumstaub pro $\varphi_3Al$ verläuft die Umsetzung

gleichartig. Gibt man aber 4 Äquivalente Kaliumstaub pro $\varphi_3Al$ zu, so bildet sich sofort ein gelber Niederschlag in einer hellgelben Lösung. Der Niederschlag löst sich innerhalb einiger Tage wieder auf und färbt die Lösung orangerot, wobei sich ein rotbraunes Öl absetzt. Ein Teil des Metalls wird bei diesem Versuch nicht verbraucht und ballt sich während des Schüttelns zu einer Kugel zusammen. Das EPR-Spektrum der orangen Lösung zeigt 5 Linien mit einem Abstand von 5,5 Oe und einem Intensitätsverhältnis von etwa 1:4:6:4:1, wobei die Gesamtintensität erst steigt, dann wieder fällt. Nach 9 Tagen ist die Intensität wesentlich abgesunken, ausserdem sind dann insgesamt 9 Linien mit einem Abstand von etwa 2,7 Oe sichtbar. Das rotbraune Öl zeigt eine einzige, wenig intensive Linie.

Orientierende Gehaltsbestimmungen für Kalium und Aluminium im rotbraunen Öl nach Glemser u. Thelen[61] ergeben Werte, die zwischen 2 und 3 Kalium pro Aluminium liegen. Beim Versuch, eine kristalline Verbindung zu isolieren, wird nur ein viskoses Öl erhalten, das weder bei Raumtemperatur noch bei -70°C kristallisiert. Das überrascht nicht, denn Wittig u. Bub[56] konnten $\varphi_4AlLi$ selbst bei -80°C nicht zur Kristallisation bringen, wenn sich in der Reaktionslösung noch weitere Verbindungen, z.B. Lithiumbromid, befanden.

## 2. Umsetzung von Trimesitylaluminium ($My_3Al$) mit Natrium, Kalium und Natrium-Kalium-Legierung in Xylol

Eine 0,268-molare Lösung von $My_3Al$ in Xylol, die 26 Std. mit Natriumschnitzeln geschüttelt wurde, blieb farblos und EPR-inaktiv. Schüttelt man aber die Lösung mit NaK-Legierung, so färbt sie sich rasch braungrün und wird unter Farbvertiefung zusehends viskoser. Nach 8 Wochen sieht die gesamte Lösung aus wie dunkelbrauner Honig.

Wie Farbe und Viskosität nimmt auch die EPR-Aktivität zu. Nach etwa 17 Stunden erhält man eine Linie mit angedeuteter

Aufspaltung, bei weiterem Schütteln nimmt die Intensität langsam zu, und nach 54 Tagen ergibt sich ein Signal, das in 5 Linien aufspaltet. Linienbreite und Intensitätsverhältnisse der Komponenten sind genau gleich wie bei der Umsetzung von $\varphi_3Al$ mit 4 Äquivalenten Kaliumstaub in DMÄ/Ligroin (s. D1).

Beim Schütteln von Kaliummetall allein mit der $My_3Al$-Lösung färbt sich zwar das Metall bläulich, auch wird die Lösung etwas gelbgrün und viskos, man erhält aber nur eine schwache, etwas asymmetrische EPR-Linie.

### 3. Weitere Umsetzungen

Setzt man Tri-n-buty-aluminium mit Kaliumstaub in Ligroin um, so färbt sich die Lösung schlagartig schwarzbraun, und ein feiner schwarzer Schlamm setzt sich allmählich ab. Nach den Ergebnissen verschiedener Autoren [62] soll sich dabei die folgende Reaktion abspielen:

$$4\ AlR_3 + 3\ K \longrightarrow 3\ KAlR_4 + Al$$

worauf auch die schwarze Abscheidung hinweist. Nun ergibt diese dunkle Lösung jedoch ein EPR-Signal und zwar 1 Linie, was durch die obige Gleichung nicht erklärt wird.

Krause u. Polack[58] hatten gefunden, dass sich Triphenylbor mit Triphenylmethyl zu einer intensiv roten, kristallinen Verbindung umsetzt. Man könnte ein analoges Verhalten auch vom $\varphi_3Al$ erwarten, obwohl die Elektronenaffinität des Aluminiums geringer ist als die des Bors. Führt man diesen Versuch in Benzol durch, so färbt sich die gelbe Lösung des Triphenylmethyls beim Filtrieren zu einem Unterschuss $\varphi_3Al$ schnell schwarzbraun. Die sofort durchgeführte EPR-Messung zeigt das Signal des Triphenylmethyls, aber die Intensität ist geringer als die der Ausgangslösung. Am darauffolgenden Tag ist die Lösung gelb und EPR-inaktiv. Ein kristallines Produkt kann nicht erhalten werden.

## 4. Deutung der Versuchsergebnisse

An Triphenylbor addieren sich sämtliche Alkalimetalle im Verhältnis 1:1 unter Bildung isolierbarer, grünlichgelber bis orangefarbener, z.T. ätherhaltiger Verbindungen[58]. Das EPR-Spektrum des $\varphi_3$BNa zeigt 4 Linien, die die Autoren[63] auf die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin 3/2 des $^{11}$B zurückführen. My$_3$B addiert Natrium in Äther unter Bildung einer blauen Lösung, die allmählich purpurn, dann rot wird. Dabei ändert sich die Suszeptibilität der Lösung innerhalb von 2 Tagen von $1240.10^{-6}$ nach $105.10^{-6}$. Ting Li Chu u. Weismann[64] erklären das mit einer langsamen Polymerisation, die in ätherischer Lösung stattfindet. Die in Benzol und Cyclohexan hergestellte Trimesitylbor-natriumlösung ist rot und diamagnetisch und neigt ebenfalls zur Polymerisation. Das Molekulargewicht zeigt Assoziation an.

In Analogie zu den entsprechenden Borverbindungen könnte man annehmen, dass $\varphi_3$Al mit Kalium auf die gleiche Weise reagiert:

$$\varphi_3Al + K \longrightarrow [\varphi_3Al]^{\ominus} K^{\oplus}$$

Diese Verbindung müsste paramagnetisch sein und sollte entweder 6 Linien zeigen, die von der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin 5/2 des Aluminiums herrühren würden, oder, wenn nur die Phenylreste in die Resonanz einbezogen werden, 7 Linien (6 ortho- bzw. 6 meta-Protonen) bzw. 4 Linien (3 para-Protonen) oder aber eine Kombination dieser Linienzahlen. Ausserdem müsste das analytisch feststellbare Verhältnis K/Al = 1 sein.

Nun findet man aber ein Verhältnis K/Al = 2 bis 3, ausserdem treten im EPR-Spektrum 5 Linien auf, was mit der obigen Formulierung nicht zu vereinbaren ist. Die Ergebnisse lassen sich aber erklären, wenn man den folgenden Reaktionsverlauf annimmt:
Der 1. Reaktionsschritt wäre gleich wie bei der entsprechen-

den Borverbindung:

$$(1)\quad \varphi_3Al + K^{\cdot} \longrightarrow \underset{(a)}{\varphi_3Al{\cdot}K} \longleftrightarrow \left[\varphi_3\dot{A}l\right]^{\ominus} K^{\oplus}$$

Die entstandene paramagnetische Verbindung (a) nimmt jetzt aber ein weiteres Kaliumatom auf unter Bildung einer diamagnetischen Verbindung (b), wie es auch bei der Umsetzung von Tri-2-methylnaphthyl-bor mit Natrium in THF geschieht[65]:

$$(2)\quad \underset{(a)}{\varphi_3Al{\cdot}K} + K^{\cdot} \longrightarrow \underset{(b)}{\left[\varphi_3Al{:}K\right]^{\ominus} K^{\oplus}}$$

Es ist nun durchaus denkbar, dass aus dieser diamagnetischen Verbindung (b) ein Phenylanion unter Bildung von Phenylkalium abgespalten wird:

$$(3)\quad \underset{(b)}{\left[\varphi_3Al{:}K\right]^{\ominus} K^{\oplus}} \longrightarrow \underset{(c)}{\left[\varphi_2Al{:}K\right]} + \underset{(d)}{\varphi^{\ominus} K^{\oplus}}$$

Die diamagnetische Verbindung (c), die dem in der aliphatischen Reihe bekannten Dialkylaluminium-hydrid $R_2AlH$ entspricht, ist koordinativ ungesättigt und vermag ein weiteres Kaliumatom anzulagern:

$$(4)\quad \underset{(c)}{\left[\varphi_2Al{:}K\right]} + K^{\cdot} \longrightarrow \underset{(e)}{\left[\varphi_2\dot{A}l{:}K\right]^{\ominus} K^{\oplus}}$$

Die Verbindung (e) besitzt am Aluminium wieder ein ungepaartes Elektron und muss daher paramagnetisch sein. Durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin 5/2 des Aluminiums wären 6 Linien zu erwarten, durch Wechselwirkung mit den zwei Phenylresten, in denen je 4 gleichwertige ortho- bzw. meta-Protonen und 2 gleichwertige para-Protonen vorhanden sind, wären entweder 5 oder 3 Linien zu erwarten.

Im vorliegenden Fall kämen also auf Grund der gefundenen 5 Linien entweder die ortho- oder die meta-Protonen als Wechselwirkungspartner des ungepaarten Elektrons in Betracht. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann keine Entscheidung getroffen werden, zumal z.B. beim Radikalanion des Toluols 5 Linien gefunden wurden, die 4 äquivalenten Protonen ent-

sprechen würden, d.h. im $\varphi CH_3^{\ominus}$ sind ortho- und meta-Protonen, wie durch Deuterierung nachgewiesen wurde, völlig äquivalent[66]. Dass aber im vorliegenden Fall kein "Phenylrest-Radikal" vorliegt, beweisen die mit $My_3Al$ erhaltenen Ergebnisse (s.u.).

Der oben formulierte Komplex (e) kann nun in Folgereaktionen zu dimeren oder polymeren Verbindungen zusammentreten, wie das auch von Borverbindungen bekannt ist[64,65]. Das entstandene Phenylkalium (d) kann entweder in Lösung bleiben oder sich an unverändertes $\varphi_3Al$ anlagern, wie es z.B. vom Phenyllithium bekannt ist[56]:

$$\varphi_3Al + \overset{\ominus}{\varphi}\overset{\oplus}{K} \longrightarrow \overset{\ominus}{[\varphi_4Al]}\ \overset{\oplus}{K}$$

Da nach Werner die Koordinationszahl des Aluminiums ausser 4 auch 6 sein kann, ist die Möglichkeit der Bildung eines Komplexes vom Kryolith-Typus $K_3Al\varphi_6$ ebenfalls nicht auszuschliessen (vgl. Grosse u. Mavity[62]). Dieser Komplex würde dem bekannten Oxalatkomplex $M_3Al(C_2O_4)_3$ entsprechen[67].

Dass im weiteren Verlauf der Umsetzung das EPR-Spektrum und die Linienzahl sich verändern, kann auf die erwähnten Folgereaktionen zurückzuführen sein. Die auftretenden 9 Linien, deren Abstände genau halb so gross sind wie die der oben erwähnten 5 Linien, könnten auf eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit ortho- und meta-Protonen zurückzuführen sein; zur Erklärung der 13 z.T. weiter aufgespaltenen Linien ist man z.Zt. auf reine Spekulationen angewiesen. Zudem spielt bei diesen Umsetzungen sicherlich die Art des Lösungsmittels eine grosse Rolle.

Beim $My_3Al$ liegen die Verhältnisse analog. Die gefundenen 5 Linien, die die gleichen Abstände und Intensitäten aufweisen wie die entsprechenden Spektren der $\varphi_3Al$-Verbindung, werden von der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den meta-Protonen herrühren, da ja die ortho-Stellungen besetzt sind. Dieser Befund legt nahe, dass auch im Falle des $\varphi_3Al$ die meta-Protonen für die 5 Linien verantwortlich sind.

Bei der Umsetzung von n-Butylaluminium mit Kalium in Ligroin muss man annehmen, dass neben der auf S.54 erwähnten Reaktion noch eine Nebenreaktion unter Bildung eines stabilen Radikals abläuft. Man könnte sie, in Analogie zu den Reaktionen von $Ar_3Al$, wie folgt formulieren:

$$(n\text{-}C_4H_9)_3Al + K \longrightarrow \left[(n\text{-}C_4H_9)_3\dot{A}l\right]^{\ominus}\,K^{\oplus} \xrightarrow{+K} \left[(n\text{-}C_4H_9)_3Al{:}K\right]^{\ominus}\,K^{\oplus}$$

$$\xrightarrow{-\,(n\text{-}C_4H_9)K} \left[(n\text{-}C_4H_9)_2Al{:}K\right] \xrightarrow{+K} \left[(n\text{-}C_4H_9)_2Al{:}K\right]^{\ominus}\,K^{\oplus} \qquad (b)$$

Ob der Komplex (b) tatsächlich vorliegt, kann an Hand des EPR-Spektrums nicht entschieden werden, da keinerlei Aufspaltung, die weitere Aufschlüsse geben könnte, zu erwarten ist.

## 5. Zusammenfassung

1) Triphenylaluminium reagiert nicht merklich mit TDNa-Lösung, obwohl Triphenylbor nach Wittig u. Stilz mit TDLi zu mindestens 75% Triphenylbor-lithium ergibt.

2) Triphenylaluminium und Trimesitylaluminium reagieren mit metallischem Kalium in verschiedenen Lösungsmitteln unter Bildung gefärbter, EPR-aktiver Lösungen. Auf Grund der Linienzahlen und der Intensitäten der EPR-Spektren sowie des analytisch bestimmten Verhältnisses von Kalium zu Aluminium wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der diesen Befunden gerecht wird. Eine weitere Prüfung könnte man mit geeignet deuterierten Verbindungen vornehmen.

3) Tri-n-butylaluminium ergibt mit Kalium eine schwarze, EPR-aktive Lösung. Man muss daraus schliessen, dass bei dieser Reaktion im Gegensatz zu den bisherigen Ansichten mindestens teilweise ein stabiles Radikal entsteht.

4) Auf Grund der Ergebnisse muss man annehmen, dass kalium-aluminium-organische Verbindungen mit radikalischem Aluminium existieren.

## E. Umsetzung von Triphenylaluminium und Diphenylmagnesium mit Sauerstoffradikalen

### 1. Triphenylaluminium ($\varphi_3Al$) und Aroxyle

Die im letzten Kapitel erhaltenen Ergebnisse liessen es als reizvoll erscheinen, $\varphi_3Al$ nicht nur mit "radikalischem" Alkalimetall, sondern auch mit stabilen Sauerstoffradikalen umzusetzen. Aroxyle und atomare Alkalimetalle unterscheiden sich dadurch, dass Aroxyle als "Pseudohalogene" bevorzugt durch Aufnahme eines Elektrons in den Phenolatzustand zu gelangen suchen (obwohl auch Abgabe des Einzelelektrons möglich ist[68]), während Alkalimetalle durch Abgabe eines Elektrons den Zustand des Kations zu erreichen bestrebt sind. Man würde dementsprechend bei der Reaktion von $\varphi_3Al$ mit Aroxylen eine sukzessive Ersetzung der Phenylreste durch die Radikale unter schliesslicher Bildung von Aluminium-triphenolat und von Produkten aus Folgereaktionen der dabei freigesetzten Phenylradikale erwarten.

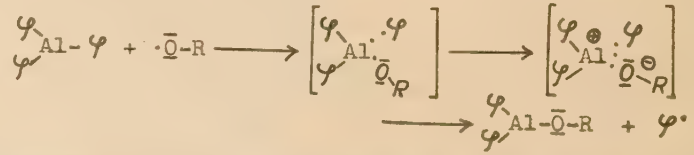
#### a) Triphenylaluminium und blaues Aroxyl

Versetzt man die farblose Lösung von $\varphi_3Al$ in Benzol tropfenweise mit einer nach E.Müller, Ley u. Kiedaisch[69] frisch bereiteten benzolischen 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyllösung, so wird jeder Tropfen der einfallenden tiefblauen Radikallösung momentan entfärbt. Bis zur Zugabe von 2 Äquivalenten Aroxyl pro $\varphi_3Al$ sind die leicht gelblichen Reaktionslösungen EPR-inaktiv, ein Zeichen, dass das zugesetzte Radikal vollständig verbraucht wird. Gibt man aber etwa 2,1 Äquivalente Aroxyllösung zu, so färbt sich die Reaktionslösung über grün

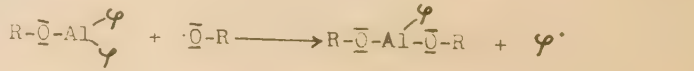
allmählich blau mit einem bräunlichen Ton. Innerhalb von 40 Std. verändert sich die Farbe dieser Lösung nach rot bis rotbraun.

Das EPR-Spektrum zeigt die drei Linien des blauen Aroxyls, bei hoher Auflösung werden aber noch drei Vor- und zwei Nachbanden sichtbar. Im Verlauf von Tagen nehmen die Intensitäten der Linien ab (zur Abnahme des Radikalgehalts einer Lösung von blauem Aroxyl vgl. [69]), wobei das Signal des blauen Aroxyls schneller abnimmt als die Vor- und Nachbanden. Auf Grund der Linienabstände erscheint es möglich, dass die beobachteten Vor- und Nachbanden einer Gruppe von insgesamt 7 Linien angehören, die von den 3 Linien des blauen Aroxyls überlagert werden.- Bei der Aufarbeitung findet man bei der gaschromatographischen Analyse neben 2.4.6-Tri-tert.-butylphenol noch wechselnde Mengen Diphenyl.

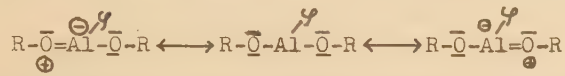
Man kann annehmen, dass das Aroxyl auf das $\varphi_3Al$ substituierend wirkt und unter Bildung eines Diphenylaluminium-phenolats ein Phenylradikal in Freiheit setzt (Radikalotropie). Den Verlauf dieser Substitutionsreaktion kann man als monovalenten Elektronenübergang formulieren, dem ein sekundärer Abfall eines Phenylradikals folgt. Diese mechanistische Deutung lehnt sich an die neuerdings von Kenner[70] für die Dehydrierung zahlreicher organischer Verbindungen allgemein vorgeschlagenen Formulierungen an:



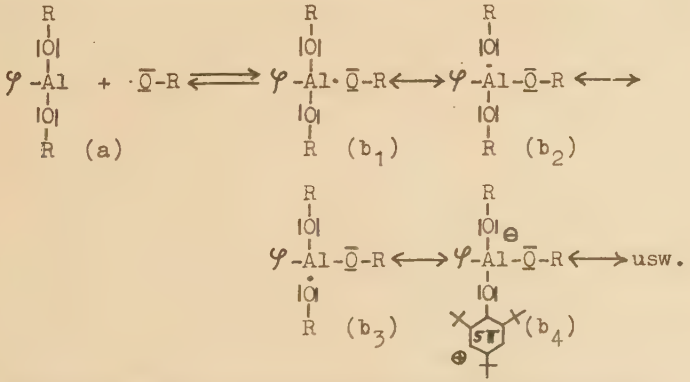
Das Phenylradikal kann dann unter Dimerisierung Diphenyl bilden oder in der Reaktionslösung vorhandene Verbindungen mit abstrahierbarem Wasserstoff unter Benzolbildung angreifen.- Der nächste Schritt dürfte unter erneuter Substitution analog verlaufen und müsste ein Phenyl-diphenolat ergeben:



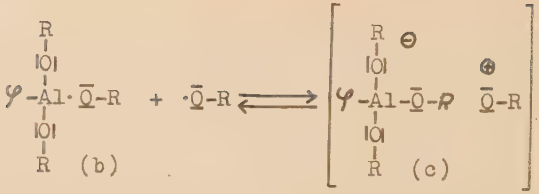
Die Bindung des verbleibenden Phenylrestes an das Aluminiumatom scheint, wie der Versuch zeigt, sehr fest zu sein, was seine Parallele darin findet, dass bei Alkyl-aluminium-dialkoholaten die letzte Al-C-Bindung ebenfalls sehr fest ist[71], oder dass Phenylborsäure unzersetzt aus Wasser umkristallisiert werden kann[72]. Dadurch ist eine erneute Substitution an dem Phenylaluminium-diphenolat, das man mit mehreren mesomeren Strukturen beschreiben kann:



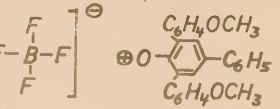
sehr erschwert. Das dritte Äquivalent Aroxyl kann sich also höchstens in einer Gleichgewichtsreaktion locker an das Aluminium anlagern - was durch die relativ hohe Elektronendichte am Aluminium begünstigt wird -, denn eine völlige Abgabe des Einzelelektrons an das Zentralatom unter Bildung eines Radikalanions, wie es bei der Umsetzung von $\varphi_3Al$ möglich erscheint (vgl. Kap. D), ist hier auf Grund des stark elektrophilen Charakters des blauen Aroxyls unwahrscheinlich. Eine Anlagerung aber wird durch Resonanzstrukturen stabilisiert:



Eine zusätzliche Stabilisierung könnte dadurch eintreten, dass ein weiteres Aroxyl sein Elektron unter Bildung eines Oxonium-Kations abgibt und dadurch die Bildung eines relativ stabilen Komplexes mit vierbindigem Aluminium ermöglicht:



Dieser Komplex würde dem von Dimroth[73] nachgewiesenen Komplex entsprechen:



Der im Gleichgewicht vorhandene Komplex (b) könnte die 7 Linien erklären, die ausser den 3 Linien des blauen Aroxyls gefunden werden, denn die meta-Protonen der 3 Phenolat- bzw. Aroxylreste müssten auf Grund der Resonanzstrukturen ($b_1$-$b_4$) gleichwertig sein.

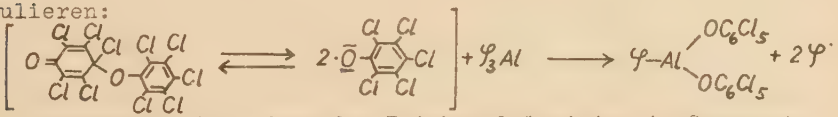
Zum grössten Teil dürfte der radikalische Komplex (b) wohl in Form seiner Komponenten vorliegen, wie durch die wesentlich grössere Intensität der Linien des blauen Aroxyls angezeigt wird. Durch die immerhin beträchtliche Selbstzersetzung des blauen Aroxyls steigt aber die relative Konzentration an Phenyl-diphenolat (a), sodass das Gleichgewicht durch die Konzentrationsänderung zugunsten des Komplexes (b) verschoben wird, d.h. im Laufe der Zeit muss die Intensität der Linien des blauen Aroxyls stärker absinken als die der Vor- und Nachbanden, was auch gefunden wird.

b) Triphenylaluminium und Pentachlor-phenoxyl

Bei der Umsetzung von $\varphi_3Al$ mit Pentachlor-phenoxyl, beides in Benzol gelöst, ergibt die bräunliche Lösung anfangs kein EPR-Signal. Sobald aber etwa 1,8 Aroxyl pro $\varphi_3Al$ zugegeben sind, tritt vorübergehend die undifferenzierte Linie des Pentachlor-phenoxyls auf. Geht man über das Verhältnis 2 Aroxyl pro $\varphi_3Al$ hinaus, so bleibt das Signal des Pentachlor-phenoxyls erhalten. Aufspaltungen des Signals können nicht gefunden werden.

Die ersten Schritte dürften bei dieser Umsetzung gleich verlaufen wie bei der Umsetzung von $\varphi_3Al$ mit blauem Aroxyl, d.h. es wird sich das Phenyl-di-(pentachlorphenoxy)-aluminium bilden. Der dritte Phenylrest wird ebenfalls nicht ersetzt. Ob die Reaktion unter Anlagerung eines weiteren Radikals im gleichen Sinne wie oben ausgeführt weitergeht, kann auf Grund des EPR-Spektrums nicht entschieden werden, denn ein Radikalkomplex, der dem auf S.61 formulierten Komplex (b) entspräche, würde ebenfalls nur eine undifferenzierte Linie ergeben, da sich keine Protonen an den Phenolatresten befinden. Zudem wäre von dem Radikalkomplex dann sicher nur ein sehr geringer Anteil im Gleichgewicht, da das Pentachlor-phenoxyl im Gleichgewicht mit seiner dimeren Form steht und seine Konzentration daher immer unter 1% liegt[74].

Die Reaktion ist also summarisch folgendermassen zu formulieren:



Interessant ist, dass das Triphenylaluminium im Gegensatz zum Diphenylmagnesium nicht mit der dimeren Form des Aroxyls unter Chlorabspaltung und Bildung eines 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxy-Radikals reagiert (vgl. E2b).

## 2. Diphenylmagnesium ($\varphi_2Mg$) und Aroxyle

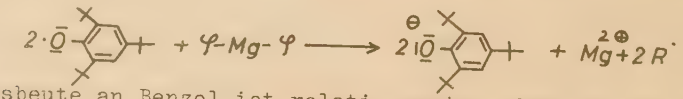
Die Neigung der Magnesiumorganyle, mit Elektronendonatoren Komplexe zu bilden, ist wesentlich geringer ausgeprägt als bei Aluminiumorganylen. Das zeigt sich schon in den Löslichkeiten, denn $\varphi_3Al$ ist z.B. in Benzol oder Äther gut löslich (unter Komplexbildung mit dem Lösungsmittel), während $\varphi_2Mg$ in jedem der beiden Lösungsmittel fast unlöslich ist[75]. Daher ist zu erwarten, dass eine Anlagerung von Radikalen an Magnesiumverbindungen unter Bildung von Radikalkomplexen, wie es beim Aluminium möglich erscheint, nicht auftritt. Andererseits ist durch die geringere Elektronenaffinität des Magnesiums

im $\varphi_2Mg$ ein Ersatz aller Phenylreste durch Phenolatreste sehr viel wahrscheinlicher als beim $\varphi_3Al$. Demzufolge erwartet man bei Umsetzungen von $\varphi_2Mg$ mit Aroxylen den Verbrauch von 2 Aroxylen pro $\varphi_2Mg$ unter Bildung EPR-inaktiver Lösungen.

a) Diphenylmagnesium und blaues Aroxyl in Toluol/Äther

Wie erwartet, wird bei der Umsetzung im Doppelschlenkrohr das in Toluol gelöste Radikal, das bei -20 bis -40°C zum $\varphi_2Mg$ in Toluol/Äther filtriert wird, anfangs sofort, später etwas langsamer entfärbt. Erst nach Verbrauch von rund 2 Äquivalenten Aroxyllösung pro $\varphi_2Mg$ schlägt die goldgelbe Farbe der Lösung in grün um, und das typische EPR-Spektrum des blauen Aroxyls tritt auf. Irgendwelche Vor- oder Nachbanden werden nicht beobachtet.

Da bei vorsichtiger Aufarbeitung 38% der Phenylreste aus dem $\varphi_2Mg$ als Diphenyl und 48% als Benzol gefunden werden (gaschromatographisch bestimmt), während das 2.4.6-Tri-tert.-butylphenol quantitativ anfällt, muss man die Reaktion folgendermassen formulieren:



Die Ausbeute an Benzol ist relativ gering, denn bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit 4-Cyan-2.6-di-tert.-butylphenoxyl in Äther fallen neben 22% Diphenyl rund 80% Benzol an[76]. Die mässige Benzolausbeute im vorliegenden Falle dürfte auf die geringe Konzentration des als Wasserstoffdonator wirkenden Äthers und auf die vom 4-Cyan-2.6-di-tert.-butylphenoxyl etwas verschiedene Reaktivität des blauen Aroxyls zurückzuführen sein.

b) Diphenylmagnesium und 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadienon in Benzol und Benzol/Äther

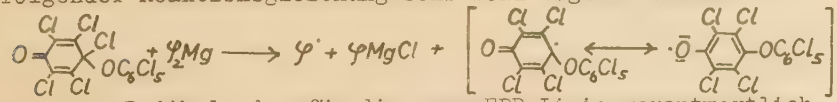
Dass in Benzol zwischen $\varphi_2Mg$ und dem Dimeren des Pentachlorphenoxyls nur eine unvollständige Reaktion stattfindet,

dürfte von der Schwerlöslichkeit des $\varphi_2Mg$ in diesem Lösungsmittel herrühren. Eine langsame Reaktion findet aber statt, wie man an der allmählichen Braunfärbung des aufgeschlämmten $\varphi_2Mg$ sieht.

Die nach längerem Schütteln dunkelgelbe Lösung zeigt im EPR-Spektrum neben der Linie des Pentachlorphenoxyls noch eine weitere, schmälere Linie von wesentlich grösserer Intensität. Bei fortgesetztem Schütteln nehmen die Intensitäten beider Linien ab. Bei der Aufarbeitung findet man neben Diphenyl, Pentachlorphenol und nicht umgesetztem Dimeren geringe Anteile harziger Produkte, die nicht näher untersucht wurden (vgl. E2c).

Gibt man nach Beginn der Reaktion und nach dem Auftreten des neuen EPR-Signals Äther zu, um das $\varphi_2Mg$ in Lösung zu bringen, so setzt sofort unter starker Wärmeentwicklung und Ausbildung einer rotbraunen Färbung eine stürmische Reaktion ein. Die EPR-Messung dieser Lösung zeigt dann nicht mehr die beiden vorher sichtbaren Linien, sondern ein völlig neues Spektrum, das aus mindestens 15 Gruppen à 4 Linien besteht.

Aus diesen Ergebnissen muss geschlossen werden, dass die Reaktion völlig anders verläuft als die Umsetzung E2a. Das Auftreten der neuen Linie im EPR-Spektrum bei der Umsetzung in Benzol deutet auf ein neues Radikal hin, das aus der nur zu weniger als 1% dissoziierten dimeren Form des Pentachlorphenoxyls stammen könnte. Das in 4-Stellung befindliche Chloratom des Dimeren des Pentachlorphenoxyls befindet sich in doppelter Allylstellung und ist dadurch stark gelockert, sodass eine Reaktion mit $\varphi_2Mg$ unter Cl-Abstraktion und Bildung eines 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyls nach folgender Reaktionsgleichung sehr wohl möglich erscheint:



Das neue Radikal, das für die neue EPR-Linie verantwortlich sein müsste, könnte dann mit $\varphi_2Mg$ bzw. mit $\varphi MgCl$ unter Phenolatbildung reagieren:

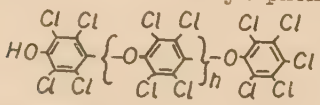
$$\varphi_2Mg + 2\cdot\bar{O}C_6Cl_4OC_6Cl_5 \longrightarrow Mg(OC_6Cl_4OC_6Cl_5)_2 + 2\varphi'$$

$$\text{bzw. } \varphi MgCl + \cdot\bar{O}C_6Cl_4OC_6Cl_5 \longrightarrow ClMg(OC_6Cl_4OC_6Cl_5) + \varphi'$$

Um zu prüfen, ob dieser Mechanismus, der allerdings das Auftreten des linienreichen EPR-Spektrums nicht erklärt, vertretbar ist, wurde das 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl mit $\varphi_2Mg$ umgesetzt (zur Herstellung des Radikals vgl. F3).

c) Diphenylmagnesium und 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl

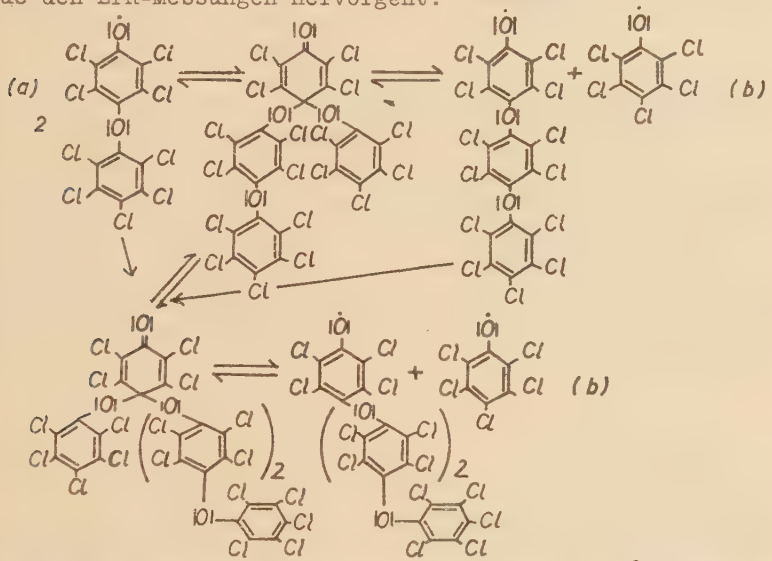
Das Radikal reagiert momentan mit $\varphi_2Mg$ in Benzol/Äther. Bei der Aufarbeitung erhält man neben rund 3% Diphenyl 21 Gewichtsprozente Pentachlorphenol und 66% eines Polymeren. Führt man den Versuch in Toluol/Äther durch, so findet man ausserdem 50-60% Benzol. Aus dem Polymeren lässt sich durch fraktionierte Umfällung zu 30% ein Produkt vom Molekulargewicht 2650 gewinnen, das mit einem kürzlich in der Literatur beschriebenen[77] Polydiphenyläther der Art



weitgehend übereinstimmt. Das IR-Spektrum des umgefällten Produktes zeigt aber ausser aromatischer Äther- und schwacher OH-Bande noch eine schwache C-H-Bande, während keine C=O-Bande auftritt. Bei der normal durchgeführten Analyse konnte kein Wasserstoff gefunden werden; eine Feinbestimmung+) ergab aber 0,65% Wasserstoff. Man muss daher annehmen, dass in dem polymeren Produkt auf je 10 Chlorphenoxylreste durchschnittlich 3 Phenylreste eingebaut worden sind (ber. C 36,5 H 0,58 Cl 56,7; gef. C 35,5 H 0,65 Cl 56,83). Bei der Behandlung des umgefällten Polymeren mit rauchender Salpetersäure erhält man 30% Chloranil, was die Anwesenheit von p-Diphenylätherverknüpfungen beweist.

+) Für die Durchführung der H-Bestimmung möchte ich Herrn Dr. Walisch, Saarbrücken, herzlich danken.

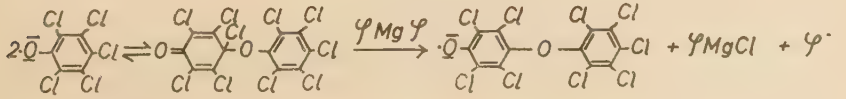
Die Entstehung der Reaktionsprodukte lässt sich befriedigend deuten, wenn man für die Dissoziation des Dimeren gekoppelte Gleichgewichtssysteme nachstehender Art annimmt, die sich normalerweise zugunsten des Monomeren einstellen, wie aus den EPR-Messungen hervorgeht:



Die im Gleichgewicht vorhandenen Radikale Ar-O$^{\cdot}$, vor allem aber (b), wie man aus der Menge des isolierten Pentachlorphenols schliessen muss, vermögen nun dem $\varphi_2Mg$ ein Elektron zu entreissen und werden so zum entsprechenden Phenolat abgesättigt:

$$2\ Ar\text{-}\bar{O}\cdot\ +\ \varphi_2Mg \longrightarrow 2\varphi^{\cdot}\ +\ (ArO)_2Mg$$

In einem weiteren Gleichgewicht kann ausserdem das Radikal (b) zum Dimeren zusammentreten und, wie oben beschrieben, mit $\varphi_2Mg$ unter Abstraktion eines Cl-Atoms und Bildung von (a) reagieren:



Die Phenylradikale stabilisieren sich durch Dimerisierung unter Bildung von Diphenyl bzw. durch Abstraktion von Wasserstoff aus dem Lösungsmittel (Äther) zu Benzol. Ein Teil der Phenylradikale wird in bisher unbekannter Weise durch Reaktion mit den verschieden polymeren Aroxylen des Gleichgewichtssystems in den wachsenden Polydiphenyläther eingebaut.

Die EPR-Spektren der Reaktionslösungen sind mit den in E2 beschriebenen praktisch identisch. Das Radikal (a) in Benzol ergibt die gleiche Linie, wie sie bei der Umsetzung von $\varphi_2Mg$ mit dem Dimeren des Pentachlorphenoxyls auftritt; ein Zusatz von $\varphi_2Mg$ verändert das Spektrum nicht. Erst nach Zusatz von Äther oder THF findet sowohl in Benzol als auch in Toluol heftige Reaktion statt; anschliessend findet man das in E2b erwähnte linienreiche EPR-Spektrum, das seine Existenz vermutlich einer Nebenreaktion verdankt.

## 3. Zusammenfassung

Triphenylaluminium reagiert mit 2.4.6-Tri-tert.-butylphenoxyl in Benzol unter Verbrauch von 2 Äquivalenten Radikal und Diphenylbildung. Ein Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen, der das auftretende EPR-Spektrum dahingehend interpretiert, dass sich an eine Zwischenverbindung Phenylaluminium-diphenolat 1 bzw. 2 Äquivalente Aroxyl unter Bildung komplexer Verbindungen anlagern.

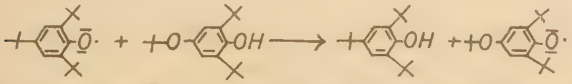
Mit Pentachlorphenoxyl reagiert Triphenylaluminium ebenfalls unter Verbrauch von 2 Äquivalenten Aroxyl. Ob hier auch Anlagerung von weiterem Aroxyl stattfindet, kann nicht entschieden werden, da aus den EPR-Spektren wegen des Fehlens resonanzfähiger Wasserstoffatome keine Aufschlüsse zu erwarten sind.

Diphenylmagnesium bildet mit blauem Aroxyl unter Benzol- und Diphenylbildung das entsprechende Phenolat, mit Pentachlorphenoxyl hingegen findet primär eine Chloreliminierung

aus der dimeren Form des Radikals unter Bildung des 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyls, eines neuen stabilen Radikals, statt. In Folgereaktionen bilden sich neben Magnesiumphenolat polymere Produkte mit eingebauten Phenylresten.

Die Versuche lassen sich als eine Radikalotropie Aroxyl ⟷ Aryl formulieren, wobei das Aryl aus der entsprechenden metallorganischen Verbindung stammt, z.B.

also ähnlich



nur dass im Falle der Aluminium- bzw. Magnesiumverbindung nicht neue Aroxyle, sondern Phenyle als Radikale entstehen.

## F. Anhang: Untersuchungen zur Herstellung der verwendeten chlorierten Aroxyle

### 1. Oxydation von Pentachlorphenol mit Bleidioxid

Bei der Oxydation von Pentachlorphenol mit Bleidioxid bei Raumtemperatur liegt die Ausbeute an dimerem Radikal bei 50%, weshalb man annehmen muss, dass ein Teil des Phenols bzw. Aroxyls weiterreagiert hat. Eine Folgereaktion könnte z.B. durch Chlorabstraktion unter dem Einfluss von $Blei^{II}$-Verbindungen zu Kondensations- oder Polymerisationsprodukten führen, wobei dann das abgespaltene Chlor als Chlorid im Bleidioxidrückstand zu finden sein müsste.

Bei der Extraktion des Bleidioxidrückstandes mit heissem Wasser erhält man auch tatsächlich eine geringe Menge in Wasser schwerlöslicher, blei- und chlorhaltiger Kristalle (1,7 g aus der Oxydation von 80 g Pentachlorphenol), deren Analyse 18% Cl ergibt. Ein Bleiphenolat ist also auszuschliessen. Nun sind aber Verbindungen der Art $PbCl_2.(PbO)_{1-4}$ bekannt, die alle in Wasser schwerlöslich sind, jedoch liegen die berechneten Chlorwerte dieser Verbindungen bei höchstens 14,1% (für $PbCl_2.PbO$). Man muss daher annehmen, dass ein Gemisch von $PbO.PbCl_2$ und $PbCl_2$ vorliegt ($PbO.2PbCl_2$ würde einem Cl-Wert von 18,2% entsprechen).

Das Auftreten der chlorierten Bleiverbindungen macht wahrscheinlich, dass bei der Oxydation des Phenols entstandenes Bleioxid auf das Dimere des Pentachlorphenoxyls reduzierend wirkt, z.B.

Das dabei gebildete $PbOCl_2$ könnte weiteres Phenol oxydieren unter Bildung von $PbCl_2$. Da diese Nebenreaktion aber zu höchstens 50% abläuft - denn 50% des Dimeren des Pentachlorphenoxyls werden ja in Substanz isoliert -, hätte man in Form der Bleiverbindung rund 11-12% des in der Nebenreaktion abgespaltenen Chlors isoliert.

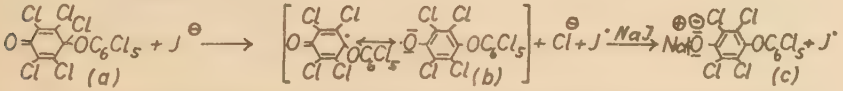
Dieser Mechanismus gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass das beim Umkristallisieren des rohen Pentachlorphenoxyls anfallende Harz neben der EPR-Linie des Pentachlorphenoxyls von etwa 7 Oe Linienbreite noch eine Linie von etwa 2 Oe aufweist, die der Linie des Radikals entsprechen würde, das in E2b beschrieben wird.

Bei der Extraktion des Bleidioxidrückstands mit Benzol erhält man knapp 22% eines braunen Pulvers, das bei wiederholter Behandlung mit Methanol 11,1 g eines hellbraunen, chlorhaltigen, polymeren Pulvers vom Molekulargewicht 1200 ergibt.

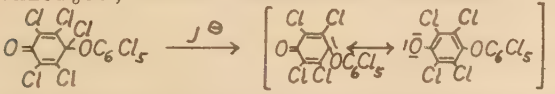
## 2. Darstellung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenol

Denivelle, Fort u. Phan-Van-Hai[78] hatten 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadienon (a) mit Natriumjodid in Methanol behandelt und dabei unter Jodabscheidung das Natriumsalz des 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenols (c) erhalten, d.h. auch hier wurde, wie bei der Umsetzung von (a) mit $\varphi_2$Mg oder $Pb^{II}$, das Chloratom in 4-Stellung abstrahiert.

Man kann sich den Mechanismus dieser Reaktion so vorstellen, dass dieses nur locker gebundene Cl-Atom dem $J^{\ominus}$ ein Elektron entreisst unter Bildung von $Cl^{\ominus}$ und $J^{\cdot}$. Das durch die Ablösung des Cl-Atoms entstandene Radikal kann nun aus seiner mesomeren Aroxylform unter Phenolatbildung ein weiteres Jodidion reduzieren:



Eine andere Möglichkeit wäre die Abstraktion eines Chlorkations unter Bildung einer mesomeren Form des Phenolats und Chlorjod, wie es Denivelle u. Mitarb.[78] formulierten:



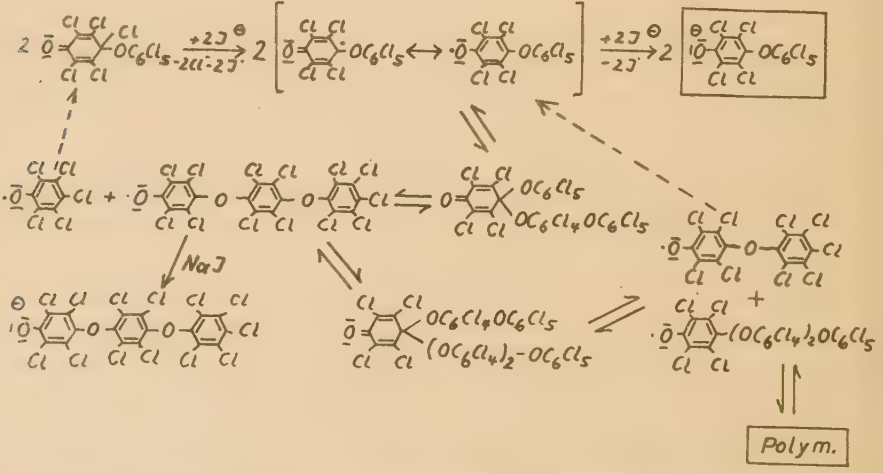
In diesem Fall würde kein radikalischer Zwischenzustand auftreten.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Mechanismen wäre möglich, wenn man die radikalische Zwischenstufe feststellen könnte. Tatsächlich tritt beim Zusammengeben der Lösungen von (a) und Natriumjodid in Methanol eine EPR-Linie von 2-3 Oe Linienbreite auf, während eine gesättigte Lösung von (a) in Methanol EPR-inaktiv ist. Das Signal verschwindet nach etwa zwei Stunden. Man kann daraus schliessen, dass das allylständige Chloratom radikalisch abgelöst wird, dass als Reaktionsmechanismus also (1) in Frage kommt. Ob als Neben- oder Konkurrenzmechanismus auch ein ionischer Mechanismus, wie er in

Gl. (2) formuliert ist, nebenher läuft, kann nicht entschieden werden.

Das in dieser Reaktion entstandene Phenolat kann nach dem Ansäuern in wechselnden, bis zu 90% ansteigenden Ausbeuten als Phenol mit den von Denivelle u. Mitarb.[78] beschriebenen Eigenschaften isoliert werden. Das IR-Spektrum zeigt OH- und aromatische Ätherbande, aber keine Carbonylbande.- Ausserdem treten in wechselnden Mengen farblose, polymere Produkte auf, deren IR-Spektren mit dem von (c) fast identisch sind, aber geringere relative Intensitäten der OH-Bande aufweisen. Man muss daher annehmen, dass es sich dabei um Phenole mit mehreren Ätherguppierungen handelt.

Für die Gesamtreaktion kommt man also zu folgender Formulierung:



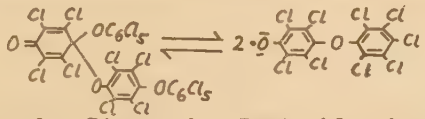

3. Dehydrierung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenol

Die analog der Dehydrierung von Pentachlorphenol durchgeführte Dehydrierung des Phenols mit Bleidioxid in Tetrachlorkohlenstoff führt zu einem gelben Pulver, das leichtlöslich

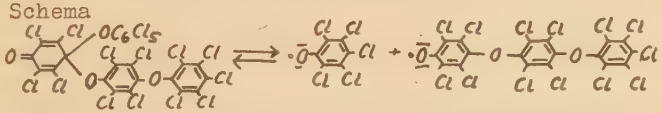
in Benzol und $CCl_4$, aber unlöslich in Methanol ist. Die Ausbeute liegt bei 100%. Das IR-Spektrum in $CCl_4$ ist dem von (a) sehr ähnlich. Das EPR-Spektrum des Radikals in $CCl_4$ weist eine schmale Linie mit einer Breite von 2 Oe auf.

Der berechnete Cl-Wert ist 64,44%, während die Analyse einen Mittelwert von 68,11% Cl liefert. Die gaschromatographische Prüfung bestätigte die Vermutung, dass hartnäckig 1 Mol $CCl_4$ pro Mol des Dimeren festgehalten wird. Für die Formel $C_{24}O_4Cl_{18}\cdot CCl_4$ ist der berechnete Cl-Wert 68,3%.

Das Dimere des Radikals ist in Benzol stärker in die beiden Komponenten



dissoziiert als das Dimere des Pentachlorphenoxyls, wie man auf Grund der EPR-Intensitäten annehmen muss. Eine Dissoziation nach dem Schema



findet nicht statt, denn die breite Linie des Pentachlorphenoxyls tritt nicht auf.

## 4. Zusammenfassung

Bei der Oxydation von Pentachlorphenol mit Bleidioxid in Tetrachlorkohlenstoff treten neben der in maximal 50%iger Ausbeute anfallenden Form des Pentachlorphenoxyls polymere, z.T. radikalische Produkte auf, die ihre Entstehung einer Cl-Abstraktion aus der dimeren Form des Pentachlorphenoxyls verdanken.

Bei der von Denivelle u. Mitarb. gefundenen Reaktion von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadienon mit Natriumjodid in Methanol, die unter Bildung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenolat verläuft, handelt es sich um eine Radikalreaktion, wie durch eigene EPR-Messungen

... der Umsetzung nachgewiesen wurde. Neben dem 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenolat erhält man in wechselnden Mengen höherpolymere Phenole. Als radikalische Zwischenstufe tritt das 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl auf, das man auch durch Dehydrierung des entsprechenden Phenols mit Bleidioxid erhält. Es fällt als gelbes, nicht kristallines Produkt an, dessen Dimeres als 4-Pentachlorphenoxy-[4'-pentachlorphenoxy-2'.3'.5'.6'-tetrachlorphenoxy]-2.3.5.6-tetrachlor-cyclohexadienon (mit 1 Mol $CCl_4$) formuliert wird.

## G. Gesamte Zusammenfassung der Ergebnisse

Seit 1953 ist bekannt, dass sich Alkalimetalle unter Bildung EPR-aktiver Anionradikale an Aromaten addieren, jedoch ist über Additionsprodukte von Alkalimetallen an aromatisch substituierte Olefine noch wenig bekannt. Daher wurde eine Reihe solcher Verbindungen vom Typ des Äthylens und Butadiens mit Alkalimetallen in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt und die EPR-Spektren der Additionsprodukte untersucht. Im einzelnen ergab sich, dass unter geeigneten Bedingungen alle untersuchten Verbindungen in THF radikalischen Charakter besitzen und z.T. linienreiche EPR-Spektren ergeben, deren Deutung im allgemeinen gelang. Besonders interessant ist dabei das Verhalten des Tetrabenzo-cyclooctatetraens, dessen Anionradikal ein EPR-Spektrum mit 9 Linien liefert, woraus, zusammen mit der Beobachtung, dass das entsprechende Dianion keinen Radikalcharakter zeigt, der Schluss gezogen werden muss, dass man sowohl im Anionradikal als auch im Dianion ein quasi-aromatisches System vorliegen hat.

Die präparative Anwendung von Tetraphenyläthan-dinatrium (TDNa), das ebenfalls zu den mit Hilfe der EPR-Methode untersuchten Additionsprodukten von Alkalimetallen an aromatisch substituierte Olefine gehört, wurde schon von E.Müller u. Röscheisen bearbeitet. Diese Autoren stellten dabei u.a. fest, dass Allyl- und Benzylhalogenide mit TDNa sehr leicht und in guten Ausbeuten dimerisieren. In Fortführung dieser Arbeiten wurden die Umsetzungen von 1.2- und 1.4-Dihalogenbutenen mit TDNa eingehend theoretisch untersucht mit dem Ergebnis, dass diese Reaktionen sehr kompliziert verlaufen müssen. Die experimentellen Befunde bestätigten die theoretischen Überlegungen. Aus dem Reaktionsgemisch konnten mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie flüchtige Komponenten isoliert und durch IR-Spektroskopie identifiziert werden. Es handelt

sich dabei um Verbindungen, die man bei theoretischen Überlegungen auch als Endprodukte erwarten dürfte.

Weitere Umsetzungen von verschiedenen Halogenverbindungen mit TDNa zeigten, dass die erwarteten Reaktionsprodukte nur in mässigen Ausbeuten gebildet werden. Dies ist eine Bestätigung dafür, dass die Reaktionen von TDNa mit Halogenverbindungen umso uneinheitlicher verlaufen, je mehr sich die Halogenide vom Typ des einfachen Benzyl- bzw. Allylhalogenids entfernen.- Bei Umsetzungen von Tetraphenylbuten-dinatrium mit Benzylhalogeniden wurde festgestellt, dass die gleichen Reaktionsprodukte in etwa gleichen Ausbeuten resultieren wie bei den entsprechenden Umsetzungen mit TDNa.

Da das TDNa sein Alkalimetall leicht radikalisch abgibt, wurde versucht, durch Umsetzung von Triarylaluminium mit TDNa zu radikalischen aluminiumorganischen Verbindungen zu kommen. Es zeigte sich, dass dies so nicht möglich ist, dass aber Triarylaluminium mit metallischem Kalium unter Bildung radikalischer Lösungen reagiert. Die EPR-Spektren dieser Lösungen und die Menge des aufgenommenen Kaliums lassen den Schluss zu, dass es sich um stabile kalium-aluminiumorganische Verbindungen mit radikalischem Aluminium (als Anion) handelt.

Bei Umsetzungen von Triphenylaluminium mit Aroxylen scheinen sich, nach Substitution von zwei Phenylresten durch Aroxyle, komplexe, stark mesomeriefähige radikalische Verbindungen mit Aluminium als Zentralatom zu bilden, jedoch sind zur Klärung dieser Frage noch weitere Untersuchungen notwendig. Diphenylmagnesium reagiert mit blauem Aroxyl erwartungsgemäss unter Phenolatbildung, aus dem Dimeren des Pentachlorphenoxyls jedoch eliminiert es aus der chinoiden 4-Stellung ein Chloratom unter Bildung eines neuen stabilen Aroxyls, das auch auf anderem Wege hergestellt wurde. Als Endprodukte treten neben Diphenyl und Benzol chlorhaltige Polymere auf, in die, wie CH-Bestimmung und IR-Spektrum ergeben, auch Phenylreste eingebaut sein müssen.

Auch bei der Herstellung des Pentachlorphenoxyls durch Oxydation von Pentachlorphenol mit Bleidioxid in Tetrachlorkohlenstoff treten polymere Produkte auf, die ihre Entstehung ebenfalls einer sekundären Chloreliminierung aus der 4-Stellung des primär erhaltenen dimeren Produktes verdanken. Bei der von Denivelle u. Mitarb. aufgefundenen und im Verlauf der Herstellung der chlorierten Aroxyle in der vorliegenden Arbeit näher untersuchten Reaktion von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadienon mit Natriumjodid in Methanol, bei der 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenolat entsteht, handelt es sich um eine Radikalreaktion, wie durch EPR-Messungen während der Umsetzung nachgewiesen wurde.

# Experimenteller Teil

## Allgemeines

Die mit "DS" bezeichneten Versuche wurden unter Reinststickstoff in abgeschmolzenen Doppelschlenkrohren mit $G_3$-Fritten durchgeführt. An jeden Schenkel der Doppelschlenkrohre war dabei ein EPR-Röhrchen so angeschmolzen, dass die betreffende Lösung im EPR-Apparat gemessen werden konnte, ohne dass das Schlenkrohr geöffnet oder das EPR-Röhrchen abgeschmolzen werden musste. Zur Entfernung von Sauerstoff aus dem käuflichen Reinststickstoff wurde der von Meyer u. Ronge[79] beschriebene Reinigungsturm benutzt.

Die mit "$N_2$" bezeichneten Versuche wurden als normale Umsetzungen unter ebenso gereinigtem Reinststickstoff durchgeführt. Die verwendeten wasserfreien Lösungsmittel wurden in bekannter Weise mit metallischem Natrium absolutiert.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert, die Ausbeuten beziehen sich - falls nicht anders angegeben - auf die Rohprodukte.

## A. Addition von Alkalimetallen an aromatische Systeme

### 1. Versuche mit Tetraphenyläthylen

#### a) Darstellung von Tetraphenyläthylen (TPÄ)

Das verwendete TPÄ wurde zuerst nach einer Vorschrift in Org. Synth.[80] aus Diphenyldichlormethan und Kupferpulver dargestellt. Da Ausbeute und Reinheit des TPÄ bei diesem Verfahren zu wünschen übrig lassen, wurde es späterhin aus Benzophenon über Benzpinakon[81], Benzpinakolin[82] und Trityl-phenyl-carbinol[83] hergestellt[84]. Das in hoher Gesamtausbeute und Reinheit anfallende Produkt erwies sich für metallorganische Umsetzungen dem aus Diphenyldichlormethan und Kupferpulver hergestellten TPÄ als überlegen.

#### b) Versuch der Darstellung von TPÄ aus Diphenyldichlormethan und Eisenpulver/Wasser nach Buu-Hoi[85]

25 g Eisenfeilspäne wurden mehrmals mit Äther behandelt, mit verd. Salzsäure angeätzt und mit Wasser gründlich nachgewaschen. 400 ml Wasser wurden mit den Eisenspänen zum Sieden erhitzt und unter starkem Rühren 15 g Diphenyldichlormethan im Verlauf von 3 Stunden zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 mal mit je 50 ml Benzol extrahiert, die gelbliche Lösung mit Methanol versetzt, der fast farblose Niederschlag (7,2 g) nach 5-stündigem Stehen abgesaugt und aus Benzol/Methanol umkristallisiert. Es bildeten sich zwei verschiedene, farblose Kristallarten, die von Hand verlesen wurden:

1) Blumenkohlartig angeordnete Kristalle, F 178-9°C; das IR-Spektrum in $CCl_4$ war mit einem Vergleichsspektrum von Benzpinakolin identisch.

2) Schuppen mit starkem Glanz, F 221-3°C, die mit TPÄ identisch waren.

c) Addition von Lithium an TPÄ in Diäthyläther (DS)

In einer Lösung von 10 mg TPÄ in 10 ml abs. Diäthyläther bildeten sich mit Lithiumschnitzeln sofort dunkelrote Schlieren, die nach kurzer Zeit die gesamte Lösung dunkelrot färbten. Eine sofort durchgeführte EPR-Messung ergab bei höchster Empfindlichkeit kein Signal, ebenso eine nach 5-stündigem Schütteln vorgenommene Messung. Darauf wurde die Lösung in den andern Schenkel des Doppelschlenkrohrs zu vorgelegten 10 mg TPÄ filtriert, wobei keine Farbänderung festgestellt wurde. Die darauffolgende EPR-Messung verlief wiederum negativ.

Zur Gehaltsbestimmung wurden in einem gesonderten Versuch 100 mg TPÄ in 50 ml Diäthyläther mit Lithiumschnitzeln 6 Stunden geschüttelt und die filtrierte Lösung nach der Hydrolyse mit n/10 HCl titriert. Nach Abzug des Blindwertes ergab sich ein Verbrauch von 5,95 ml n/10 HCl (berechnet für TPÄ.2Li: 6,02 ml).

d) Addition von Natrium an TPÄ in Diäthyläther (DS)

Der Versuch wurde analog Vers. A1c durchgeführt und lieferte die gleichen Ergebnisse.

e) Addition von Kalium an TPÄ in Diäthyläther (DS)

Bei dem analog Vers. A1c durchgeführten Versuch mit Kalium bildeten sich an den Metallschnitzeln dunkelblaue Schlieren, die bei weiterem Schütteln zu einer olivgrünen Suspension eines blauvioletten Pulvers in einer gelben Lösung führten. Sowohl die EPR-Messung der gelben Lösung allein als auch des in der gelben Lösung aufgeschlämmten violetten Pulvers verliefen negativ. Beim Filtrieren der gelben Lösung zu 10 mg TPÄ trat keine Farbänderung auf; die darauffolgende EPR-Messung verlief negativ.

f) Addition von Lithium an TPÄ in THF (DS)

Beim Schütteln einer Lösung von 17,4 mg TPÄ in 5 ml THF mit Lithiumschnitzeln trat fast sofort eine violette Farbe auf, die schnell in dunkelrot überging. Die EPR-Messung ergab eine Linie, die in etwa 40 Komponenten aufspaltete. Die bei weiterem Schütteln alle 5 Minuten durchgeführten EPR-Messungen ergaben anfangs einen Intensitätsanstieg des Signals, wobei die Aufspaltung verschwand. Nach der 4. Messung begann die Intensität des Signals abzusinken, und nach einer Schütteldauer von insgesamt 90 Minuten wurde kein EPR-Signal mehr beobachtet. Beim Filtrieren der Lösung zu 17,4 mg TPÄ trat keine Farbänderung auf. Die Intensität der bei der anschliessenden EPR-Messung erhaltenen Linie war etwa doppelt so gross wie die des Maximums nach der 4. Messung.

Eine Probe der Lösung wurde im EPR-Röhrchen abgeschmolzen und innerhalb einer Woche mehrmals gemessen. Dabei war keine Intensitätsabnahme festzustellen. Eine Messung nach 11 Monaten zeigte, dass die immer noch tiefdunkelrote, aber wesentlich zähflüssigere Probe 90% ihrer ursprünglichen Aktivität verloren hatte. Eine Abscheidung wurde nicht beobachtet.

Zur Gehaltsbestimmung wurde unter analogen Bedingungen eine Lösung von 100 mg TPÄ in 20 ml THF mit Lithiumschnitzeln geschüttelt, bis keine EPR-Aktivität mehr festgestellt werden konnte, die Lösung dann zu vorgelegten 100 mg TPÄ filtriert und nach der Hydrolyse mit n/10 HCl titriert. Nach Abzug des Blindwertes ergab sich ein Verbrauch von 6,1 ml n/10 HCl (berechnet für TPÄ.Li: 6,02 ml n/10HCl).

g) Addition von Natrium an TPÄ in THF (DS)

Die analog Vers. A1f mit Natrium hergestellte tiefdunkelrote Lösung ergab das gleiche EPR-Spektrum wie die Lithiumverbindung. Das Maximum der Radikalkonzentration wurde schon nach 15-minütigem Schütteln erreicht, nach einer Stunde war die Lösung EPR-inaktiv. Bei der Gehaltsbestimmung wurden 5,95 ml n/10 HCl verbraucht (ber. für TPÄ.Na: 6,02 ml n/10 HCl).

h) Addition von Kalium an TPÄ in THF (DS)

Die analog Vers. A1f mit Kalium hergestellte tiefdunkelrote Lösung erreichte ihr EPR-Maximum nach 7 Minuten und war nach 25 Minuten EPR-inaktiv. Die Aufspaltung der EPR-Linie war nur angedeutet. Im übrigen verhielt sich die Lösung gleich wie die der entsprechenden Lithium- und Natriumverbindungen.

2. Versuche mit 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien-(1.3) (TPBu)

Das verwendete Tetraphenylbutadien wurde nach einer Vorschrift von Valeur[86] dargestellt.

a) Addition von Lithium, Natrium und Kalium an TPBu in Diäthyläther (DS)

Zu 36 mg TPBu in 10 ml Äther wurden Schnitzel von Lithium bzw. Natrium oder Kalium gegeben. Nach kurzem Schütteln färbten sich die Lösungen violett, gleichzeitig zeigte sich etwas violetter Niederschlag an der Glaswand. Nur mit Kalium erhielt man eine karamellfarbene Lösung mit violettem Niederschlag. Die EPR-Spektren der drei Lösungen ergaben bei hoher Empfindlichkeit 1 Linie. Nach dem Mischen mit äquivalenten Mengen TPBu zeigten die Lösungen keine Farbänderungen, ausserdem konnte keine Zunahme des Radikalgehalts beobachtet werden.

Bei anderen Versuchen, bei denen je 5 mg TPBu in 10 ml Äther gelöst und mit den Metallen umgesetzt wurden, erwiesen sich die Lösungen als EPR-inaktiv.

b) Addition von Lithium, Natrium und Kalium an TPBu in THF (DS)

Aus jeweils 18 mg TPBu und 10 ml THF bildeten sich beim Schütteln mit Lithium-, Natrium- oder Kaliumschnitzeln schnell

tiefblaue Lösungen, deren Farbe innerhalb einer Minute in tiefviolett überging. Die EPR-Spektren dieser Lösungen zeigten 1 Linie ohne Aufspaltungen, wobei die Intensitäten nach 15-20 Minuten (vom ersten Auftreten der Färbung an gerechnet) durch ein Maximum gingen und nach etwa einer Stunde auf Null absanken. Beim Filtrieren der violetten Lösungen zu je 18 mg TPBu trat ein Farbumschlag nach tintenblau ein. Die EPR-Spektren dieser Lösungen zeigten wieder je eine Linie ohne Aufspaltung, wobei die Intensitäten wesentlich grösser waren als bei den vorher gefundenen Maxima.

### 3. Addition von Natrium an Bifluorenyliden in THF (DS)

Das verwendete Bifluorenyliden wurde nach einer Vorschrift von Hensel[87] dargestellt.

Eine Lösung von 16,5 mg des Kohlenwasserstoffs in 10 ml THF wurde mit Natriumschnitzeln geschüttelt, wobei sich die orangefarbene Lösung des Kohlenwasserstoffs über grün schnell hellrot färbte. Alle EPR-Messungen während der Addition verliefen negativ. Nach 4-stündigem Schütteln wurde die hellrote Lösung zu vorgelegten 16 mg Bifluorenyliden filtriert, wobei die Farbe sofort in olivgrün umschlug. Das EPR-Spektrum dieser Lösung ergab 1 Linie. Darauf wurden 8 ml der Radikallösung in den Schenkel 1 zurückfiltriert und von dort etwa 4 ml THF in den Schenkel 2 überdestilliert, sodass die vorher $5.10^{-3}$-molare Lösung dann rund $2.10^{-3}$-molar war. Die EPR-Messung zeigte nun eine unvollständige Aufspaltung der Linie in 5 Komponenten. Weitere Verdünnungsversuche erbrachten keine besseren Ergebnisse.

### 4. Addition von Natrium an 1.2-Bis-[fluorenyliden]-äthan in THF (DS)

Das verwendete 1.2-Bis-[fluorenyliden]-äthan wurde nach

einer Vorschrift von Kuhn u. Winterstein[88] dargestellt.

Eine Lösung von 17,5 mg des Kohlenwasserstoffs in 10 ml THF wurde mit Natriumschnitzeln geschüttelt, wobei sich die orangefarbene Lösung sofort über grün erst blau und bei weiterem Schütteln schliesslich schwarzorange färbte. Das während der Addition aufgenommene EPR-Spektrum zeigte mindestens 9 Linien, wobei weitere Aufspaltungen der einzelnen Linien angedeutet waren. Bei weiterem Schütteln nahm die Intensität des Signals ab. Nach dreistündigem Schütteln wurde die Lösung zu 17,5 mg Ausgangskohlenwasserstoff filtriert, wobei die Farbe von schwarzorange nach blau umschlug. Die EPR-Messung ergab, dass die Radikalkonzentration nach dem Mischen stark angestiegen war.

## 5. Addition von Alkalimetallen an Diphenylen in THF

Das verwendete Diphenylen wurde nach einer Vorschrift von Rapson, Shuttleworth u. van Niekerk[89] hergestellt.

### a) Addition von Lithium an Diphenylen (DS)

Zunächst färbte sich eine Lösung von 10 mg Diphenylen in 10 ml THF beim Schütteln mit Lithiumschnitzeln tiefblau, bei weiterem Schütteln schliesslich dunkelbraun. Die EPR-Messungen ergaben zunächst 5 Linien; bei fortgesetztem Schütteln sank die Intensität der Linien, die Linienzahl stieg dabei auf 9 Linien an. Die dunkelbraune Lösung wurde zu 10 mg Diphenylen filtriert, wobei die Farbe nach rotbraun umschlug. Die EPR-Messung dieser Lösung ergab wiederum 5 Linien, deren Intensität das während der Addition gefundene Intensitätsmaximum aber nicht erreichte. Eine weitere Messung nach 6 Wochen ergab ebenfalls 5 Linien, die Intensität war auf knapp 1/10 abgesunken.

b) Addition von Natrium an Diphenylen (DS)

Die mit Natriumschnitzeln versetzte Lösung von 10 mg Diphenylen in 10 ml THF wurde nach kurzem Schütteln schwarzgrün. Die EPR-Messung ergab 9 Gruppen zu je 5 Linien. Bei weiterem Schütteln nahm die Intensität ab. Beim Mischen mit der gleichen Menge Diphenylen wurde die Lösung tiefdunkelrot, wobei bei -70°C Dichroismus auftrat: rote Lösung mit grüner Fluoreszenzerscheinung. Die EPR-Messung ergab 5 Linien. Darauf wurde die Lösung, wie in Vers. A3 beschrieben, auf etwa 1/8 verdünnt. Die EPR-Messung der verdünnten Lösung ergab die Aufspaltung einer einzelnen Linie in 5 Komponenten.

c) Addition von Kalium an Diphenylen (DS)

Die mit Kaliumschnitzeln versehene Lösung von 10 mg Diphenylen in 10 ml THF wurde nach kurzem Schütteln violett, das sofort aufgenommene EPR-Spektrum ergab 5 Linien mit dem Intensitätsverhältnis 1:4:6:4:1. Bei weiterem Schütteln wurde die Lösung erst rotviolett, dann dunkelbraun. Die EPR-Messung der dunkelbraunen Lösung war negativ. Nach dem Mischen mit der äquivalenten Menge Ausgangskohlenwasserstoff wurde eine hellgelbe, EPR-inaktive Lösung erhalten. Diese Lösung wurde zum Kalium zurückfiltriert, wobei die gelbe Farbe momentan in blau umschlug, die blaue Lösung sofort wieder in den anderen Schenkel gebracht und erneut gemessen. Dabei wurden wieder 5 Linien erhalten.

6. Addition von Lithium, Natrium und Kalium an Tetraphenylen in THF (DS)

Das verwendete Tetraphenylen wurde nach einer Vorschrift von Rapson, Shuttleworth u. van Niekerk[89] dargestellt.

Zu einer Lösung von 10 mg Tetraphenylen in 10 ml THF wurden Lithiumschnitzel gegeben. Nach kurzem Schütteln färbte

sich die Lösung tiefdunkelrot, und das sofort aufgenommene EPR-Spektrum zeigte 9 Linien. Bei weiterem Schütteln nahm die Radikalkonzentration ab. Nach dem Filtrieren zu 10 mg Tetraphenylen zeigten sich im EPR-Spektrum wieder 9 Linien, deren Intensität stark angestiegen war.

Der mit Kalium anstelle von Lithium durchgeführte Versuch führte zu einer dunkelvioletten Lösung. Die EPR-Messungen verliefen gleich wie bei der Lithiumverbindung.

Der analog durchgeführte Versuch mit Natrium ergab erst nach Tagen eine hellviolette, EPR-inaktive Lösung. Auch nach dem Mischen mit der entsprechenden Menge Tetraphenylen konnte kein Signal erhalten werden.

## B. Umsetzungen von Tetraphenyläthan-dinatrium mit Dihalogenbutenen

### 1. Umsetzung von 1.4-Dibrombuten-(2) mit TDNa bei -40°C ($N_2$)

Im 500 ml-Dreihalskolben wurden 14,2 g (0,6 g-Atom) Natrium als Draht in eine Lösung von 3,32 g (0,01 Mol) TPÄ in 150 ml abs. THF eingepresst. Die Lösung färbte sich beim Umschwenken fast augenblicklich tiefrot. Nach dem Abkühlen auf -40°C (Badtemperatur) wurde eine Lösung von 42,8 g (0,2 Mol) 1.4-Dibrombuten-(2), hergestellt nach Lüttringhaus, v. Sääf u. Hauschild[90], in 150 ml abs. THF unter ständigem Rühren und Kühlen auf -40°C so eingetropft, dass die Reaktionslösung immer rotgefärbt blieb. Nach 5 Stunden war die Reaktion beendet. Es wurde 30 Minuten nachgerührt, unter Stickstoff vom Natrium abdekantiert, 2 mal mit je 50 ml THF nachgespült und die abdekantierte Reaktionslösung mit wenigen Tropfen 1.4-Dibrombuten-(2)-lösung entfärbt.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserbad

wurde der bräunliche Rückstand mit Wasser versetzt und die flüchtigen Produkte im Wasserdampfstrom überdestilliert. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und 4 mal mit je 100 ml Äther extrahiert, der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft und die leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit der Hochvakuumdestillation unterworfen. Die Ausbeute an flüchtigen Produkten betrug 3,1 g = 28,7% (vgl. Tab. S. 32). In den Kühlfallen der Hochvakuumapparatur hatten sich 1,8 g einer farblosen Flüssigkeit angesammelt.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde nach dem Neutralisieren mit verd. Salzsäure mit viel Äther extrahiert, der Äther nach dem Trocknen abgedampft und der Rückstand mehrmals mit wenig Tetrachlorkohlenstoff behandelt, wobei der grösste Teil des TPÄ ungelöst zurückblieb. Eine aus Methanol/Benzol umkristallisierte Probe des TPÄ zeigte einen Schmelzpunkt von 222°C (Lit. 222-4°C). Nach dem Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs wurde der ölige, noch mit TPÄ verunreinigte Rückstand mit wenig tiefsiedendem Petroläther aufgenommen und durch langsames Eindunsten und mehrmaliges Absaugen vom letzten Rest TPÄ befreit. Es hinterblieben 1,3 g = 12% eines hellgelben Öls.

## 2. Umsetzung von 1.4-Dibrombuten-(2) mit TDNa bei -50°C ($N_2$)

Im 1 l-Dreihalskolben wurden 30 g (1,3 g-Atom) Natriumdraht in eine Lösung von 6,6 g (0,02 Mol) TPÄ in 350 ml THF eingepresst. Innerhalb von 12 Stunden wurden 85,6 g (0,4 Mol) 1.4-Dibrombuten-(2) in 200 ml THF unter kräftigem Rühren und Kühlen auf -50°C zugetropft.

Die Aufarbeitung erfolgte wie in Vers. B1 beschrieben. Die wasserdampfflüchtigen Produkte wurden bei $10^{-2}$ Torr über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Insgesamt wurden 4 Fraktionen abgenommen (vgl. Tab. S. 32). Die Gesamtausbeute an flüchtigen Produkten betrug 7,5 g = 34,8%. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde nach dem Neutralisieren mit

Äther extrahiert, vom nicht gelösten TPÄ abfiltriert, der Äther abgedampft und der ölige Rückstand vom ausgefallenen TPÄ abgesaugt. Es ergaben sich 5,4 g = 25% hellgelbes Öl.

Die auf S. 32 angeführten Molekulargewichte wurden nach Beckmann in Benzol bestimmt.

3. Katalytische Hydrierung der zweiten Fraktion aus Vers. B2

Die Hydrierung wurde nach Adams mit Platinoxyd in Essigsäuremethylester durchgeführt. Dabei nahmen 1,0018 g Substanz in 9 ml Methylacetat 431 ml $H_2$ auf (berechnet auf T = 273°C, p = 760 mm). Unter Zugrundelegung des gefundenen Molekulargewichts 168 ergibt sich, dass pro Mol Substanz etwa 3 Mol $H_2$ aufgenommen wurden (theoretischer Verbrauch bei 3 Doppelbindungen pro Molekül: 398 ml $H_2$).

Das Lösungsmittel wurde abgedampft, das zurückbleibende Öl in Benzol aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei einer Badtemperatur von 52-60°C gingen bei $Kp_{10^{-2}}$ 40-42°C etwa 0,3 g farbloses Öl vom Brechungsindex $n_D^{20}$ 1,4725 über.

4. Umsetzung von 1.4-Dibrombuten-(2) mit TDNa bei -70°, -30°, 0°, +20° und +64°C ($N_2$)

Die Umsetzungen wurden analog Vers. B3 durchgeführt. Über die Ausbeuten unterrichtet Tab. S. 32. Bei -70°C verlief die Umsetzung sehr langsam. Allgemein war bei Halogenidmengen, die über 0,4 Mol pro Ansatz hinausgingen, der Zeitaufwand unverhältnismässig hoch. Ausser von einer allmählichen Inaktivierung der Natriumoberfläche kommt es daher, dass sich das Natrium bei vielen Ansätzen im Verlauf der Reaktion zu einem grossen Klumpen zusammenballte - eine Erscheinung, die auch bei anderen Umsetzungen mit Natriumdraht beobachtet wird[8]-,

sodass die Nachbildung des TDNa wegen der nun wesentlich kleineren Natriumoberfläche äusserst langsam vor sich geht. Die Versuche wurden in solchen Fällen abgebrochen, da die Ausbeuten bei Weiterführung stark absanken.

## 5. Umsetzung von 1.4-Dichlorbuten-(2) mit TDNa bei -50°C ($N_2$)

Im 1 l-Dreihalskolben wurden zu 5 g (0,015 Mol) TPÄ und 30 g (1,3 g-Atom) Natrium in 250 ml abs. THF unter Rühren bei einer Badtemperatur von -50°C im Verlauf von 7 Stunden 37,5 g (0,3 Mol) 1.4-Dichlorbuten-(2), dargestellt nach Petrov u. Sopov[91], in 100 ml THF zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden etwa 8 g polymere und 5 g wasserdampfflüchtige Produkte erhalten. Die Fraktionierung ergab die in der folgenden Tabelle aufgeführten Produkte:

| Frakt. Nr. | Bad-Temp. | Druck in Torr | Kp °C | $n_D^{20}$ | Ausb. in g | Ausb. in % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 35-42°C | $10^{-2}$ | 24-28°C | 1,4850 | 1,9 | 11,7 |
| 2 | 42-50°C | $10^{-2}$ | 28-35°C | 1,4861 | 1,25 | 7,7 |
| 3 | 50-70°C | $10^{-2}$ | 35-44°C | 1,5023 | 1,6 | 9,9 |

## 6. Katalytische Hydrierung des polymeren Produktes aus Vers. B5

4,139 g polymeres Produkt aus Vers. B5 wurden mit Platinoxyd in Essigsäuremethylester bei 27°C und 736 Torr hydriert. Der Wasserstoffverbrauch war 1717 ml = 1547 ml bei 0°C und 760 Torr.

## 7. Darstellung von 1.2-Dibrombuten-(3)[92]

200 g Butadien in 200 ml Chloroform wurden unter kräftigem Rühren bei -20°C mit einer Lösung von 160 g Brom in 100 ml

Chloroform umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum abgezogen und zu dem im Kolben verbliebenen Gemisch aus 1.2- und 1.4-Dibrombuten 150 ml Petroläther, Kp 40-60°C, gegeben. Nach sehr langsamem Abkühlen auf -20°C und zweistündigem Stehen bei dieser Temperatur wurde von den Kristallen abdekantiert. Der Petroläther der Mutterlauge wurde ohne Erwärmen i.V. abgezogen und das rohe 1.2-Dibrombuten-(3) i.V. destilliert. Die Fraktion von 59-65°C wurde nach dem Wiegen sofort mit 200 g abs. Petroläther gemischt und im Eisschrank aufbewahrt, da unter diesen Bedingungen eine Umlagerung von 1.2- in 1.4-Dibrombuten nur sehr langsam stattfinden soll. Ausbeute: 92 g = 43% d.Th.

8. Umsetzung von 1.2-Dibrombuten-(3) mit TDNa bei 20°C ($N_2$)

Zu 15 g (0,65 g-Atom) Natriumdraht in einer Lösung von 3,3 g (0,01 Mol) TPÄ in 250 ml THF wurden innerhalb von 6 Stunden 136 g der Lösung von 1.2-Dibrombuten-(3) in Petroläther (entspricht 0,2 Mol Dibromid, vgl. Vers. B7) bei Raumtemperatur zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden folgende Fraktionen erhalten:

| Frakt. Nr. | Bad-Temp. | Druck in Torr | Kp °C | $n_D^{20}$ | Ausb. in g | Ausb. in % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 100-115°C | 16 | 67-70°C | 1,4869 | 1,8 | 16,6 |
| 2 | 135-180°C | 16 | 80-100°C | 1,4976 | 0,9 | 8,3 |

9. Umsetzung von 1.2-Dibrombuten-(3) mit TDNa bei -30°C ($N_2$)

Mengen, Verlauf und Aufarbeitung waren gleich wie bei Vers. B8. Die Umsetzung dauerte 7 Stunden. Die Vakuumdestillation lieferte bei 0,6 Torr und einer Badtemperatur von 30-150°C 2,9 g (26,8%) einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 55-72°C, $n_D^{20}$ 1,4812.

## 10. Herstellung der analytischen Kolonnen für den Gaschromatographen GC 2

### a) Herstellung der Kolonne AEB 1

In eine Lösung von 6 g Polyglykol 4000 der Fa. Wacker-München und 0,6 g Silbernitrat in Methanol wurden 30 g "Chromosorb" der Fa. Johns-Manville, USA, mesh size 35/80, eingerührt, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter häufigem Umrühren abgedunstet und das staubtrockene Pulver in ein Kupferrohr von 2,40 m Länge und 5 mm Innendurchmesser eingefüllt. Nach 8-stündigem Ausheizen bei 220°C unter Durchleiten von Wasserstoff war die Kolonne betriebsfertig.

### b) Herstellung der Kolonne AEB 2

Das Chromosorb wurde nach dem Rochelle-Verfahren[93] erst mit einer Silberauflage von 26,8 Gewichtsprozenten versehen und dann analog Vers. B10a mit 20% Polyglykol 4000 beladen.

### c) Herstellung der Kolonne AEB 3

30 g Chromosorb wurden in eine Lösung von 1,5 g frisch hergestelltem Polyacrylnitril und 4,5 g Polyglykol 4000 in 400 g N-Dimethylformamid eingerührt und das Lösungsmittel i.V. bei wenig erhöhter Temperatur abgezogen.

## 11. Herstellung der präparativen Kolonnen für den Gaschromatographen GC 2

Die Kolonnenkörper wurden nach Zeichnung in der Werkstatt des Chem. Instituts der Universität Tübingen hergestellt. Als Material wurden Messingrohre, 20/18 mm, verwendet. Die Gesamtlänge einer Kolonne beträgt 266 cm.

a) Herstellung der Kolonne PEB 1

280 g Chromosorb wurden, wie oben beschrieben, mit 15% Siliconöl beladen (Methylenchlorid als Lösungsmittel). Da die Trennwirkung nicht befriedigend war, wurde die Füllung mit weiteren 25% Siliconöl versehen, sodass sich insgesamt 40% Siliconöl als flüssige Phase auf dem Trägermaterial befanden.

b) Herstellung der Kolonne PEB 2

280 g Chromosorb wurden mit einer Lösung von 112 g Polyglykol 4000 und 15,7 g Silbernitrat in Methanol verrührt und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgedunstet.

12. Quantitative Bestimmung der Vinylgruppen der gaschromatographisch abgetrennten Substanzen durch Messungen der Bande bei 908 $cm^{-1}$ im IR[94)]

Die in Schwefelkohlenstoff gelösten Substanzen wurden in einem Spektrographen der Fa. Beckman gemessen. Die Schichtdicke betrug 0,51 mm. Als Eichsubstanz wurde gaschromatographisch reines Vinylcyclohexen-(3) verwendet.

a) Eichmessungen: Die Substanz wurde abgewogen und im Messkolben mit Schwefelkohlenstoff auf 5 ml aufgefüllt.

| Lösung Nr. | Einwaage mg | Molarität der Lösung | log $J/J_o$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 12,7 | 0,0235 | 0,178 |
| 2 | 25,8 | 0,048 | 0,388 |
| 3 | 38,6 | 0,071 | 0,57 |
| 4 | 50,9 | 0,094 | 0,79 |

b) Messung mit Substanz 3:

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 22,66 | 0,0279 | 0,425 |

c) Messung mit Substanz 4:

| Einwaage mg | Molarität der Lösung | log $J/J_o$ |
|---|---|---|
| 22,65 | 0,0279 | 0,5 |

Aus der Kurve ist ersichtlich, dass im Molekül 2 Vinylgruppen vorhanden sind.

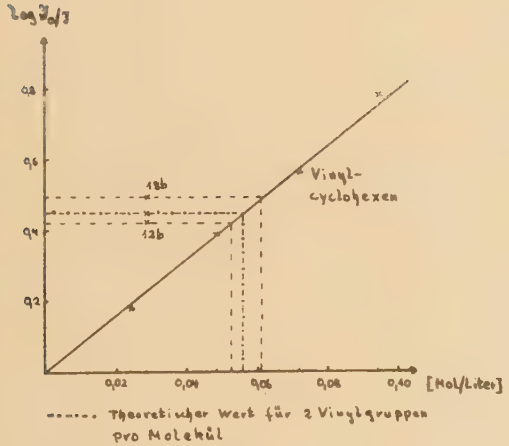



Abb. 1

12b entspricht Subst. 3 im Text; 18b entspricht Subst. 4 im Text

C. Weitere Umsetzungen mit Tetraphenyläthan-dinatrium und 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-dinatrium

1. Umsetzung von Methylenbromid mit TDNa/Na in Gegenwart von Cyclohexen ($N_2$)

Zu einer aus 3,3 g (0,01 Mol) TPÄ und 10 g (0,438 g-Atom) Natriumdraht in 150 ml abs. THF hergestellten TDNa-Lösung

wurden 50 g (0,61 Mol) über Natrium getrocknetes und destilliertes Cyclohexen zugegeben. Daraufhin wurden 35 g (0,2 Mol) trockenes Methylenbromid in 50 ml THF innerhalb von 5 Stunden so eingetropft, dass die Reaktionslösung immer rot blieb. Nach dem Abdekantieren vom Natriumdraht und dem Entfärben der Lösung durch wenige Tropfen Methylenbromid wurden das THF und Cyclohexen weitgehend über eine Kolonne im Wasserbad abdestilliert und der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Die gaschromatographische Prüfung (Siliconkolonne, 130°C, 20 psi) zeigte, dass im Destillat ausser Äther, THF und Cyclohexen eine weitere Substanz vorhanden war, deren Retentionszeit mit der von Norcaran übereinstimmte.

Das IR-Spektrum einer an einer präparativen Kolonne abgetrennten Probe war identisch mit dem IR-Spektrum von authentischem Norcaran. Die gaschromatographische Ausbeuteberechnung an Hand einer Eichkurve ergab 14% Norcaran. Aus dem harzigen Rückstand der Wasserdampfdestillation konnten 2,1 g (63,6%) TPÄ abgetrennt werden.

2. Umsetzung von Methylenchlorid mit TDNa/Na in Gegenwart von Cyclohexen ($N_2$)

Zu einer Lösung von 3,3 g (0,01 Mol) TPÄ in 150 ml abs. THF und 50 g (0,61 Mol) abs. Cyclohexen wurde nach Zugabe von 10 g (0,438 g-Atom) Natriumdraht eine Lösung von 17 g (0,2 Mol) trockenem Methylenchlorid in 50 ml THF sehr langsam zugetropft. Nach Zugabe von etwa 1/10 der Lösung war die rote Farbe der TDNa-Lösung verschwunden und die Oberfläche des Natriumdrahtes schwarz gefärbt. Trotz mehrstündigem Rühren konnte die rote Farbe nicht wieder erhalten werden, sodass der Versuch abgebrochen werden musste. Im Reaktionsgemisch konnte gaschromatographisch Norcaran nachgewiesen werden.

Bei einem mit gleichen Mengen durchgeführten Versuch bei

Siedetemperatur des Lösungsmittelgemisches blieb bei langsamem Eintropfen die rote Farbe der Lösung bis zum Reaktionsende erhalten. Die analog Vers. C1 durchgeführte Aufarbeitung ergab eine an Hand einer Eichkurve gaschromatographisch bestimmte Ausbeute von 12,5% Norcaran. Vom eingesetzten TPÄ konnten 3,9 g (57,6%) aus dem harzigen Rückstand isoliert werden.

3. Umsetzung von Bromessigsäure-tert.-butylester mit TDNa/THF-Lösung ($N_2$)

Der Ester wurde nach einer Houben-Weyl-Vorschrift[95] aus Bromessigsäure[96] und Isobutylen in Dioxan mit Bortrifluorid-Ätherat als Katalysator hergestellt. Die Ausbeute betrug 96% d.Th., bezogen auf Bromessigsäure.

Zu einer Lösung von 11,7 g (0,06 Mol) Bromessigsäure-tert.-butylester in 200 ml abs. THF wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 350 ml einer an Natrium 0,1714-normalen Lösung von TDNa in THF (zus. 0,03 Mol TDNa) innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Die einfallenden Tropfen der TDNa-Lösung wurden sofort entfärbt. Von der schwachgelben Reaktionslösung wurde das THF im Wasserbad über eine Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Äther behandelt, vom ungelösten TPÄ (8,9 g) abfiltriert, die wässrige Phase mit Kochsalz gesättigt und 5 mal ausgeäthert. Die Ätherlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab folgende Fraktionen:

1) $Kp_{16}$ 62-72°C: 1,6 g farbl. Flüssigkeit
2) $Kp_{16}$ 72-115°C: 0,85 g " "
3) $Kp_{16}$ 115-117°C: 2,7 g " " , die im Kühler erstarrte.

Die 1. Fraktion bestand, wie die gaschromatographische Prüfung ergab, aus reinem Bromessigsäure-tert.-butylester. Die 2. Fraktion erwies sich als ein Gemisch aus 65 Gewichts-

prozenten Bernsteinsäure-di-tert.-butylester und 35 Gewichtsprozenten Bromester, wie durch Eichkurven gaschromatographisch bestimmt wurde, während die 3. Fraktion reiner Bernsteinsäure-di-tert.-butylester vom Schmelzpunkt 33-34°C war (nach Backer u. Homan[97]: F 36°, $Kp_{15}$ 115°C). Die Gesamtausbeute an Bernsteinsäure-di-tert.-butylester betrug demnach 3,25 g = 47% d.Th., bezogen auf umgesetzten Bromester, neben 1,9 g (16%) unverändertem Bromester. Aus dem schwarzen Destillationsrückstand wurden durch Auskochen mit Eisessig noch 0,3 g TPÄ isoliert, zusammen konnten also 9,2 g = 92% TPÄ erhalten werden.

Saure Verseifung des Esters

1 g des Esters wurde mit 15 ml einer 15%igen Schwefelsäure 2 Stunden am Rückfluss gekocht, die Reaktionslösung 12 mal ausgeäthert, die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand einige Stunden über Phosphorpentoxid aufbewahrt. Es hinterblieben Kristalle vom Schmelzpunkt 177-8°C, die mit reiner Bernsteinsäure keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

4. Umsetzung von Bromacetaldehyd-diäthylacetal mit TDNa/THF-Lösung ($N_2$)

Das Bromacetaldehyd-diäthylacetal wurde nach einer Vorschrift in Houben-Weyl[98] dargestellt.

Zu 12,3 g (0,0624 Mol) Bromacetaldehyd-diäthylacetal in 30 ml THF wurden bei 0°C 490 ml einer an Natrium 0,127 normalen Lösung von TDNa in THF innerhalb von 4 Stunden getropft (zus. 0,031 Mol TDNa). Von der bräunlichen Reaktionslösung wurde das THF im Wasserbad über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

1) $Kp_{16}$ 64-72°C : 2,32 g, farblose, tränenreizende Fl.

2) $Kp_{16}$ 113-116°C: 2,5 g, farbl., angenehm riechende Fl.

Die gaschromatographische Prüfung zeigte, dass die 1. Fraktion aus unverändertem Bromacetaldehyd-diäthylacetal bestand (2,32 g = 18,9%), während die 2. Fraktion reines Succindialdehyd-bisdiäthylacetal war (nach Beilstein: $Kp_{20}$ 116°). Die Menge von 2,5 g entspricht einer Ausbeute von 34,4%, bezogen auf die verbrauchte TDNa-Lösung = 38,3%, bezogen auf umgesetztes Bromacetal.

5. Umsetzung von p-Xylylendibromid mit TDNa/THF-Lösung bei -76°C ($N_2$)

Das p-Xylylendibromid wurde nach einer Vorschrift von Ruggli, Bussemaker u. Müller[99] dargestellt.

Zu einer auf -76°C gekühlten Lösung von 6,6 g (0,025 Mol) p-Xylylendibromid in 200 ml THF wurden im Verlauf von 4 Stunden unter Konstanthaltung der Temperatur 440 ml einer auf -74°C vorgekühlten, an Natrium 0,1145 normalen TDNa-Lösung in THF getropft (zus. 0,0252 Mol TDNa). Nach Beendigung des Eintropfens wurde die fast farblose Reaktionslösung mit einer auf -74°C gekühlten Lösung von 7,1 g (0,06 g-Atom) Jod in 70 ml THF versetzt. Die dunkelbraune Lösung wurde sodann unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und abfiltriert.

Aus dem Rückstand wurden nach Behandeln mit Wasser, Äthanol und Äther 1,98 g (76%) Poly-p-Xylylen als grauweisses, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlösliches Pulver isoliert. Der nach dem Abdestillieren des THF verbleibende Rückstand aus der vom Poly-p-Xylylen befreiten Lösung bildete violette Kristalle, die mit Petroläther und Methanol ausgekocht wurden. Diese Lösungen enthielten nur Spuren TPÄ, aber kein p-Xylylendijodid. Von den 8,8 g TPÄ, die eingesetzt wurden, konnten 8,2 g (93%) wiedergewonnen werden.

6. Umsetzung von p-Methoxy-benzylchlorid mit 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-dinatrium ($N_2$)

Das p-Methoxy-benzylchlorid wurde nach einer Vorschrift von Quelet u. Allard[100] hergestellt.

In eine aus 3,6 g (0,01 Mol) TPBu und 10 g (0,438 g-Atom) Natriumdraht in 200 ml THF hergestellte TBuNa-Lösung wurde bei 0°C eine Lösung von 15,7 g (0,1 Mol) p-Methoxy-benzylchlorid in 150 ml THF innerhalb von 2 Stunden eingetropft. Nach dem Abdekantieren vom überschüssigen Natrium wurde die Reaktionslösung mit wenigen Tropfen der Chloridlösung entfärbt, das THF im Wasserbad abdestilliert und der verbleibende gelbliche Rückstand mit abs. Äthanol ausgekocht. Die äthanolische Lösung wurde nach dem Abfiltrieren eingeengt und das gelbliche Kristallisat auf dem Tonteller abgepresst. Ausbeute: 6,1 g (50,4%) p,p'-Dimethoxy-dibenzyl, F 117-120°C, nach dem Umkristallisieren F 122,5-123,5°C (nach Beilstein: F 125°C). Vom eingesetzten TPBu wurden 3,2 g = 89% wiedergewonnen.

7. Umsetzung von Benzylchlorid mit TBuNa/Na ($N_2$)

Zu einer wie in Vers. C6 hergestellten Lösung von TBuNa wurden 12,65 g (0,1 Mol) Benzylchlorid in 120 ml THF bei 0°C getropft. Nach dem Abdekantieren vom Natrium wurde die Reaktionslösung mit einigen Tropfen Benzylchlorid entfärbt und das THF abdestilliert. Bei der Vakuumdestillation des gelben Rückstands gingen bei 141-145°C/16 Torr 6,6 g Dibenzyl über, entsprechend einer Ausbeute von 72,5%, bezogen auf das eingesetzte Benzylchlorid. Aus dem schwarzen Destillationsrückstand wurden 3,1 g TPBu (86,1%) isoliert.

## D. Umsetzungen von Aluminiumverbindungen mit Alkalimetallen

### 1. Versuche mit Trimesitylaluminium ($My_3Al$)

#### a) Darstellung von Dimesitylquecksilber ($N_2$)

Das verwendete $My_2Hg$ wurde analog einer Vorschrift zur Darstellung von Diphenylquecksilber von D'Ans, Zimmer u. Bergmann[101] wie folgt dargestellt:

Aus 8,1 g (0,33 g-Atom) mit Jod aktiviertem Magnesium und 50 g (0,25 Mol) 2-Brommesitylen[102] in 100 ml THF wurde die Grignardlösung hergestellt. Die Reaktion springt gut an, dabei färbt sich die Lösung dunkel. Nach dem Zutropfen der Halogenverbindung wurde die Lösung 30 Minuten am Rückfluss gekocht, unter Stickstoff über Glaswolle in einen mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben filtriert, die Lösung zum Sieden erhitzt und portionsweise 25,2 g (0,07 Mol) trockenes Quecksilberdibromid eingetragen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurden 100 ml abs. Xylol zugesetzt und die Lösung 20 Stunden am Rückfluss gekocht.

Nach dem Erkalten wurden die ausgefallenen feinen Kristalle abgesaugt, das Filtrat mit verd. Salzsäure zersetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase 3 mal mit Xylol ausgeschüttelt. Das abgesaugte Produkt wurde mehrmals mit Xylol ausgekocht, die über Natriumsulfat getrockneten Lösungen vereinigt und konzentriert. Aus der Lösung kristallisierten feine, watteartige Nädelchen vom Schmelzpunkt 231,5-232°C (nach Michaelis[103]: F 236°C). Die Ausbeute war, bezogen auf Quecksilberdibromid, nahezu quantitativ.

Arbeitet man nicht mit einem grossen Überschuss an Grignardverbindung, sondern mit stöchiometrischen Mengen, so erhält man stets ein Gemisch aus $My_2Hg$ und $MyHgBr$.

b) Darstellung von Trimesitylaluminium ($N_2$)

Das $My_3Al$ wurde analog einer Vorschrift zur Darstellung von $Ph_3Al$ von Nesmejanow u. Novikowa[104] dargestellt:

Im Zweihalskolben mit Kühler und Magnetrührer wurden 4 g (0,0091 Mol) $My_2Hg$ in 20 ml abs. Xylol mit 1,5 g (0,056 g-Atom) Aluminiumspänen (99,99%) 60 Stunden am Rückfluss gekocht. Schon nach wenigen Stunden begann sich metallisches Quecksilber abzuscheiden. Die Titration der Reaktionslösung nach Beendigung der Reaktion[61] ergab einen Verbrauch von 16,1 ml n/10 $H_2SO_4$ (berechnet: 18,2 ml) für 2 ml Lösung, die Lösung war also 0,268-molar an $My_3Al$, und die Ausbeute an $My_3Al$ betrug demnach 88,5%. Ausserdem wurden 1,75 g = 96,4% metallisches Quecksilber abgetrennt. Auf eine Isolierung des $My_3Al$ in Substanz wurde verzichtet.

c) Umsetzung von $My_3Al$/Xylol mit Tetraphenyläthan-mononatrium/THF (DS)

Zu 2 ml der nach Vers. D1b hergestellten $My_3Al$-Lösung ($5{,}36.10^{-4}$ Mol $My_3Al$) wurden nach und nach, unterbrochen durch EPR-Messungen, insgesamt 8,9 ml einer nach Vers. A1g hergestellten Lösung von Tetraphenyläthan-mononatrium in THF (0,060 n an Natrium, zus. also $5{,}34.10^{-4}$ g-Atom Natrium) gegeben. Die ersten Anteile wurden entfärbt, dann blieb die rote Farbe erhalten. Die EPR-Messungen waren anfangs negativ, dann zeigte sich das Signal des Tetraphenyläthan-mononatriums. Die Intensität des Signals betrug etwa 3/4 der vorher gemessenen Intensität des Signals der reinen TPÄ.1Na-Lösung.

d) Umsetzung von $My_3Al$ mit Natrium, Natrium-Kalium-Legierung und Kalium in Xylol (DS)

5 ml der nach Vers. D1b hergestellten $My_3Al$-Lösung wurden mit Natriumstückchen geschüttelt. Die EPR-Messungen der leicht getrübten, aber farblosen Lösung nach 3,6,18,26 und 70 Stunden verliefen negativ.

Beim analogen Versuch mit flüssiger Natrium-Kalium-Legierung färbte sich die Lösung rasch braungrün und wurde unter Farbvertiefung zusehends viskoser. Die EPR-Messungen ergaben nach 17 Stunden eine Linie mit Andeutung einer Aufspaltung in 5 Komponenten. Nach insgesamt 54 Tagen wurde ein Signal von 5 symmetrischen Linien mit den relativen Intensitäten 1:4:6:4:1 und einem Linienabstand von 5,5 Oe erhalten. Die Lösung war dunkelbraun und hochviskos.

Beim Schütteln der $My_3Al$-Lösung mit Kaliumschnitzeln färbte sich das Metall blau, während die Lösung eine schwach gelbgrüne Farbe aufwies, jedoch wurde bei hoher Empfindlichkeit nur ein schwaches EPR-Signal, eine asymmetrische Linie, erhalten. Auch diese Lösung wurde allmählich viskoser.

Bei Blindversuchen, in denen abs. Xylol mit Natrium-Kalium-Legierung 6 Wochen geschüttelt wurde, wies das EPR-Signal der nahezu farblosen Lösungen bei hoher Empfindlichkeit jeweils eine Linie auf.

## 2. Versuche mit Triphenylaluminium ($\varphi_3Al$)

Das verwendete $\varphi_3Al$ wurde nach einer Vorschrift von Nesmejanow u. Novikowa[104] aus Diphenylquecksilber und Aluminiumspänen in Xylol dargestellt.

### a) Umsetzung von $\varphi_3Al$ mit TDNa in THF (DS)

Zu 0,14 g ($5{,}4.10^{-4}$ Mol) $\varphi_3Al$ in 2 ml abs. THF wurden 6,0 ml einer an Natrium 0,082 normalen TDNa-Lösung gegeben (zus. $4{,}9.10^{-4}$ g-Atom Natrium). Die Lösung zeigte das typische EPR-Spektrum des TDNa, die Farbe der Lösung war von tiefdunkelrot nach dunkelbraunrot umgeschlagen.

### b) Umsetzung von $\varphi_3Al$ mit Kalium in Dioxan (DS)

0,45 g $\varphi_3Al$ in 10 ml abs. Dioxan wurden mit Kaliumstückchen geschüttelt. Innerhalb von einer Minute färbte sich die

Lösung hellgelb, nach 10 Minuten gelbgrün, und nach 30 Minuten war die Lösung braun. Schon nach 10 Minuten ergab die EPR-Messung ein schwaches Signal, nach 5 Tagen waren insgesamt 13 Linien mit z.T. weiteren Aufspaltungen zu sehen. Nach weiteren 6 Tagen war das Signal schwächer geworden, die Mittelgruppe war aber noch deutlich zu sehen, und nach weiteren 2 Tagen wurde eine breite, schwächere Linie ohne Aufspaltung gefunden. Eine EPR-Messung bei +80°C verlief negativ.

c) Umsetzung von $\varphi_3$Al/Dioxan mit Kaliumstaub/Ligroin (DS)

0,45 g ($1{,}7.10^{-3}$ Mol) $\varphi_3$Al wurden in 20 ml abs. Dioxan gelöst und mit 0,066 g ($1{,}69.10^{-3}$ g-Atom) Kaliumstaub in 5 ml Ligroin versetzt. Die zunächst grüne Lösung wurde nach einiger Zeit dunkelbraun, wobei sich eine Spur eines schwarzbraunen Öls absetzte. Die EPR-Messungen verliefen zunächst negativ, erst nach 3 Tagen war eine schwache Linie zu sehen. Nach 37 Tagen bestand das EPR-Signal aus einer wesentlich intensiveren, symmetrischen Linie, eine Aufspaltung war aber nur angedeutet.

d) Umsetzung von $\varphi_3$Al/Dimethoxyäthan mit steigenden Mengen Kaliumstaub/Ligroin (DS)

1,05 g ($4{,}065.10^{-3}$ Mol) $\varphi_3$Al in 20 ml abs. DMÄ wurden mit 0,153 g ($3{,}92.10^{-3}$ g-Atom) Kaliumstaub in 19,1 ml Ligroin versetzt. Innerhalb einer Minute wurde die Lösung über gelb und grün rotbraun, wobei eine Trennung in zwei Phasen eintrat. Die leichtere Phase war eine goldgelbe Flüssigkeit und nahm etwa 90% des Gesamtvolumens in Anspruch, die untere Phase war ein rotbraunes, durchsichtiges Öl. Beide Phasen wurden getrennt im EPR-Apparat untersucht, jedoch wurde kein Signal erhalten.

Der entsprechende Versuch mit der doppelten Menge Kaliumstaub, bei dem 0,5 g ($1{,}94.10^{-3}$ Mol) $\varphi_3$Al, gelöst in 10 ml abs. DMÄ, mit 0,148 g ($3{,}78.10^{-3}$ g-Atom) Kaliumstaub in 18,4 ml Ligroin umgesetzt wurden, ergab die gleichen Farben;

ausser der goldgelben Lösung und dem braunen Öl setzten sich noch Spuren eines gelben Niederschlags an den Glaswänden ab. Auch hier wurde von keiner der Phasen ein EPR-Signal erhalten.

Beim analogen Versuch mit der 4-fachen Menge Kaliumstaub, bei dem 0,3 g ($1{,}16.10^{-3}$ Mol) $\varphi_3Al$ in 10 ml abs. DMÄ mit 0,117 g ($4{,}57.10^{-3}$ g-Atom) Kaliumstaub in 22,8 ml Ligroin versetzt wurden, bildete sich sofort ein gelber Niederschlag, der sich an den Glaswänden festsetzte. Die Lösung war anfangs schwach hellgelb, innerhalb einiger Tage wurde sie orangefarben, wobei sich der gelbe Niederschlag teilweise auflöste. Dabei schied sich eine geringe Menge rotbraunes Öl ab, ausserdem ballte sich unverbrauchtes Kalium zu einem Klumpen.

Das EPR-Spektrum der orangefarbenen Lösung wies 5 Linien mit einem Intensitätsverhältnis von 1:4:6:4:1 und einem Linienabstand von 5,5 Oe auf. Die Intensität durchlief nach einem Tag ein Maximum, nach 9 Tagen war nur noch ein schwaches Signal zu sehen, das in 9 Komponenten mit angedeuteter Struktur aufspaltete. Das rotbraune Öl zeigte eine schwache Linie ohne Aufspaltung.

Die Lösung wurde durch eine $G_3$-Fritte filtriert und das Lösungsmittel i.V. bei Raumtemperatur abdestilliert. Es hinterblieb ein braunes, viskoses Öl, das auch bei -70°C nicht zur Kristallisation zu bringen war. Eine Gehaltsbestimmung des Öls nach Glemser u. Thelen[61] ergab Werte zwischen 2,3 und 2,8 für das Verhältnis K/Al.

## 3. Weitere Umsetzungen

### a) Umsetzung von $\varphi_3Al$ mit Trityl in Benzol (DS)

0,1 g ($0{,}206.10^{-3}$ Mol = $0{,}41.10^{-3}$ Mol Trityl) Hexaphenyläthan[105] in 10 ml abs. Benzol wurden, nachdem vorher eine EPR-Aufnahme der Lösung gemacht worden war, zu 0,1 g ($0{,}39.10^{-3}$ Mol) $\varphi_3Al$ filtriert. Die Lösung färbte sich in dem Masse, in

dem das $\varphi_3$Al gelöst wurde, d.h. innerhalb von etwa 20 Sekunden, über schwarzbraun schnell braun. Die Lösung wurde daraufhin sofort in den andern Schenkel zurückfiltriert und im EPR-gerät untersucht. Es wurde nur das Signal des Trityls gefunden, jedoch war die Intensität geringer als die des vor dem Versuch aufgenommenen Signals der Hexaphenyläthan-Lösung. Ein Teil der Lösung wurde im EPR-Röhrchen abgeschmolzen. Diese Lösung war nach 16 Stunden gelb geworden und erwies sich als EPR-inaktiv.

Der Rest der Lösung wurde vorsichtig konzentriert, jedoch wurde nur ein Öl erhalten, das auch bei tiefer Temperatur nicht zur Kristallisation zu bringen war.

b) Umsetzung von Tri-n-butylaluminium mit Kaliumstaub in Ligroin (DS)

Zu etwa 2 g (0,01 Mol) Tri-n-butylaluminium wurden 0,39 g (0,01 g-Atom) Kaliumstaub in Ligroin gegeben. Die Lösung färbte sich noch während der Zugabe des Kaliumstaubs schlagartig schwarzbraun, und ein feiner, schwarzer Niederschlag setzte sich allmählich ab. Die EPR-Messung der Lösung ergab eine nahezu symmetrische Linie.

Blindversuche zeigten, dass Kaliumstaub in Ligroin erwartungsgemäss EPR-inaktiv war, dass also das Ligroin frei von Verunreinigungen (Aromaten) war, die mit Kaliumstaub EPR-aktive Verbindungen bilden könnten. Auch die EPR-Messung der Umsetzungsprodukte von n-Butylbromid mit Kaliumstaub in Ligroin verlief negativ.

## E. Umsetzungen von Triphenylaluminium und Diphenylmagnesium mit Aroxylen

### 1. Triphenylaluminium und Aroxyle

#### a) Umsetzung von Triphenylaluminium mit steigenden Mengen 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl in Benzol (DS)

0,110 g (0,426 mMol) $\varphi_3$Al wurden in 5 ml abs. Benzol gelöst und tropfenweise mit einer nach E.Müller, Ley u. Kiedaisch[69] aus 2 g (5,86 mMol) 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) und 8 g aktivem Silber in 40 ml abs. Benzol bereiteten Radikallösung versetzt, deren Titration einen Radikalgehalt von 89% ergeben hatte. Zuerst wurde jeder einfallende Tropfen der tiefblauen Radikallösung momentan entfärbt, wobei sich die zunächst farblose Lösung allmählich leicht gelblich färbte. Zwei nach Zugabe von 4,7 ml bzw. 6,3 ml Radikallösung (0,612 bzw. 0,822 mMol Radikal) durchgeführte EPR-Messungen ergaben kein Signal. Bei Zugabe von 2,1 Äquivalenten Radikal pro $\varphi_3$Al wurde die Lösung über grün allmählich blau mit einem bräunlichen Ton. Die EPR-Messung zeigte das Signal des blauen Aroxyls, ausserdem traten 3 Vor- und 2 Nachbanden geringerer Intensität auf. Im Verlauf von 40 Stunden veränderte sich die Farbe der Lösung nach rot bis rotbraun, gleichzeitig nahmen die Intensitäten der EPR-Signale ab, wobei das Signal des blauen Aroxyls schneller abnahm als die Vor- und Nachbanden. Die Reaktionslösung wurde sodann mit verd. Salzsäure hydrolysiert. Die gaschromatographische Prüfung der organischen Phase an einer Siliconölkolonne der Fa. Beckman ergab die Anwesenheit von Diphenyl und 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol, wobei die durch Vergleichsdiagramme ermittelten Mengen rund 40% Diphenyl (bezogen auf eingesetztes $\varphi_3$Al) und 60% Phenol ( bezogen auf eingesetztes Radikal) betrugen.

Um auszuschliessen, dass bei der Herstellung des $\varphi_3$Al eventuell entstandenes Diphenyl die Werte verfälscht hatte, wurde

1 g $\varphi_3$Al mit verd. Salzsäure hydrolysiert, das Reaktionsprodukt mehrmals mit insgesamt 20 ml Benzol extrahiert und die benzolische Phase an einer Siliconölkolonne gaschromatographiert. Erwartungsgemäss konnte keine Spur Diphenyl gefunden werden.

b) Umsetzung von Triphenylaluminium mit Pentachlorphenoxyl in Benzol (DS)

Eine Lösung von 0,876 g (3,3 mMol) 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (zur Herstellung des Radikals vgl. Vers. F1) in 50 ml abs. Benzol wurde portionsweise zu 0,171 g (0,661 mMol) $\varphi_3$Al in 5 ml abs. Benzol gegeben. Während der Zugabe von 9,75 ml Radikallösung (2,64 mMol Radikal) trat sofort Braunfärbung auf, die beim Umschütteln schnell verschwand. Die Untersuchung der hellgelben Lösung im EPR-Gerät verlief bei höchster Empfindlichkeit negativ. Bei Zugabe von weiteren 10 ml Radikallösung (0,66 mMol) bildeten sich dunkle Schlieren; die gesamte Lösung war nach dem Umschütteln hellbraun. Die EPR-Messung zeigte zunächst bei hoher Empfindlichkeit die Linie des Pentachlorphenoxyls; nach 16 Stunden verlief die Messung negativ. Nach Zugabe von weiteren 10 ml Radikallösung (0,66 mMol; Gesamtmenge an zugesetztem Radikal: 1,96 mMol) zeigte die EPR-Messung der Lösung das Signal des Pentachlorphenoxyls, dessen Intensität innerhalb einiger Tage praktisch nicht abnahm.

Die gaschromatographische Untersuchung der Lösung ergab die Anwesenheit von Diphenyl.

## 2. Diphenylmagnesium und Aroxyle

Das verwendete Diphenylmagnesium wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von W.Schlenk jun.[106] aus Diphenylquecksilber und Magnesiumspänen durch 60-stündiges Kochen in abs. Toluol hergestellt. Hydrolyseversuche und gaschromatographi-

sche Untersuchungen des Hydrolysats ergaben, dass das $\varphi_2$Mg frei von Diphenyl war.

a) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl in Toluol/Äther (DS)

0,88 g (4,93 mMol) $\varphi_2$Mg wurden in einem Gemisch von 5 ml abs. Äther und 5 ml abs. Toluol gelöst und bei Temperaturen zwischen -40° und -20°C mit einer 0,108 molaren Lösung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl in Toluol versetzt. Die Radikallösung wurde anfangs sofort, später nur noch langsam entfärbt. Nach Verbrauch von 85 ml Radikallösung (9,18 mMol) schlug die goldgelbe Farbe der Lösung nach grün um (Mischfarbe), d.h. die zutropfende blaue Radikallösung wurde nicht mehr entfärbt. Die EPR-Untersuchung der grünen Lösung ergab jetzt die drei Linien des blauen Aroxyls, nachdem alle vorher durchgeführten Messungen der goldgelben Lösung negativ verlaufen waren. Die Zugabe der Radikallösung wurde abgebrochen und das Lösungsmittel vom Reaktionsgemisch weitgehend i.V. abdestilliert. Die gaschromatographische Prüfung des abdestillierten Lösungsmittels an der Kolonne AEB 15 (6 m, 20% 2.4-Bis(α-phenyl-äthyl)-anisol, 5% Trinitrotoluol, 5% Brucin, auf Chromosorb 30-60 mesh) bei 160°/20 psi ergab Benzol neben Äther und Toluol. Durch Vergleich mit Eichlösungen wurde die Menge des Benzols zu 0,370 g (48%, bez. auf $\varphi_2$Mg) bestimmt.

Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels noch flüssige Rückstand wurde mit Äther und verd. Salzsäure aufgenommen, stark alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert, über eine Kolonne eingeengt und an einer Siliconölkolonne der Fa. Beckman bei 220°/20 psi gaschromatographisch aufgetrennt. Alle Fraktionen erwiesen sich als benzolfrei, was auf einen quantitativen Verbrauch des $\varphi_2$Mg vor der Hydrolyse hinweist. Diphenyl wurde durch Vergleich mit Eichlösungen zu 38% (0,290 g), 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol zu 43,9% (1,073 g) gefunden. Ausserdem trat eine Spur (etwa 1%) Brombenzol auf.

Beim Ansäuern des Rückstands der Wasserdampfdestillation wurden 1,32 g des Phenols isoliert, die Gesamtausbeute an Phenol betrug also 2,4 g (100% d.Th.).

b) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in Benzol (DS)

Zu 0,327 g (1,83 mMol) $\Psi_2$Mg wurden 18,38 ml einer Lösung aus 1,5 g 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in 60 ml abs. Benzol gegeben (zus. 1,73 mMol) und das Gemisch eine Stunde geschüttelt. Dabei färbte sich die Lösung dunkelgelb und das aufgeschlämmte $\Psi_2$Mg braun. Das EPR-Signal der Lösung bestand aus einer Überlagerung der breiten Linie des Pentachlorphenoxyls mit einer schmäleren, wesentlich intensiveren neuen Linie, die später als die Linie des 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyls erkannt wurde.

Der Inhalt des Doppelschlenkrohrs wurde mit Wasser und Natronlauge zersetzt - die stürmische Reaktion zeigte, dass nur ein Teil des $\Psi_2$Mg reagiert hatte - und in der benzolischen Phase gaschromatographisch eine geringe Menge Diphenyl nachgewiesen (Siliconölkolonne, 220°/20 psi). Beim Ansäuern der wässrigen Phase wurden neben harzigen Produkten bräunliche Nadeln vom Schmelzpunkt 184-187°C erhalten. Durch Einengen der benzolischen Phase wurden 0,15 g nicht umgesetztes Radikaldimeres erhalten.

c) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in Benzol/Äther bzw. Benzol/THF (DS)

0,209 g $\Psi_2$Mg (1,17 mMol) wurden mit 0,400 g (1,51 mMol) des Radikaldimeren in 16 ml abs. Benzol versetzt. Farbe und EPR-Signal verhielten sich wie in Vers. E2b. Um eine Lösung

des $\varphi_2Mg$ zu erreichen, wurden 10 ml abs. Äther zugegeben. Unter Erwärmung löste sich das $\varphi_2Mg$ schlagartig, wobei die Farbe der Lösung in rotbraun überging. Das EPR-Signal der Lösung wies 15 Gruppen zu je 4-5 Linien auf.

Ein anderer Versuch, bei dem THF anstatt Äther verwendet wurde, verlief gleich; das EPR-Spektrum der rotbraunen Lösung wies ebenfalls 15 Gruppen zu je 4-5 Linien auf.

d) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl in Benzol (DS)

0,161 g (0,901 mMol) $\varphi_2Mg$ in 10 ml abs. Benzol wurden mit einer Lösung von 0,515 g (0,901 mMol) des Radikals ($C_{12}Cl_9O_2 \cdot 1/2\ CCl_4$) in 10 ml abs. Benzol versetzt (zur Herstellung des Radikals vgl. Vers. F4). Das $\varphi_2Mg$, das als Bodenkörper in der gelben Lösung lag, färbte sich allmählich bräunlich. Die Lösung war EPR-aktiv und zeigte die Linie des eingesetzten Radikals. Nach 16-stündigem Schütteln wurde die Lösung samt Bodenkörper in drei Teile geteilt.

Der erste Teil wurde mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert und in der organischen Phase des Hydrolysats gaschromatographisch Diphenyl nachgewiesen. Der zweite Teil wurde mit einigen ml abs. Äther versetzt, wobei sofort eine stürmische Reaktion stattfand. Dabei löste sich der Bodenkörper innerhalb weniger Sekunden vollständig auf. Die EPR-Untersuchung dieser jetzt rotbraunen Lösung ergab das in Vers. E2c beschriebene linienreiche Spektrum, während das Signal des eingesetzten Radikals verschwunden war. Die gaschromatographische Untersuchung der mit verd. Salzsäure hydrolysierten Lösung ergab die Anwesenheit von Diphenyl. Dem dritten Teil wurden einige ml abs. THF zugesetzt. Die Ergebnisse waren gleich wie beim Zusatz von abs. Äther.

e) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl in Benzol/Äther (DS)

2,23 g (12,5 mMol) $\varphi_2Mg$ wurden in 30 ml abs. Äther und 30 ml abs. Benzol gelöst und mit einer Lösung von 14,3 g (25 mMol) des Radikals ($C_{12}Cl_9O_2 \cdot 1/2\ CCl_4$) in 100 ml abs. Benzol unter Wasserkühlung versetzt. Nach dem Ende der stürmischen Reaktion zeigte die jetzt rotbraune Lösung im EPR-Spektrum das in Vers. E2c beschriebene linienreiche Spektrum.

Nach 3-tägigem Stehen wurde das Lösungsmittel, dessen gaschromatographische Prüfung an der Kolonne AEB 15 bei 160°/20 psi die Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff (aus dem Radikal) ergab, i.V. abdestilliert. Der dunkle, harzige Rückstand wurde mit verd. Salzsäure zersetzt, die wässrige Phase abgetrennt und ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen mit verd. Natronlauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat nach Sättigung mit Kochsalz ausgeäthert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat über eine Vigreux-Kolonne eingeengt. Die gaschromatographische Prüfung an der Beckman-Siliconkolonne bei 220°/20 psi ergab die Anwesenheit von Diphenyl. Durch Vergleichsdiagramme wurde die Diphenylausbeute zu rund 3% bestimmt (bezogen auf eingesetztes $\varphi_2Mg$). Der alkalische Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei 2,6 g (21%, bezogen auf eingesetztes Radikal) Pentachlorphenol anfielen (durch Mischschmelzpunkt identifiziert).

Der abfiltrierte Rückstand, 8,17 g hellbraune Klumpen (66%, bezogen auf eingesetztes Radikal), wurde pulverisiert und mehrmals aus Benzol/Methanol umgefällt. Es hinterblieben 2,45 g (30%) eines hellbraunen Pulvers, dessen IR-Spektrum C-H-Schwingungen aufwies, während bei der Verbrennungsanalyse kein Wasserstoff gefunden wurde. Eine von Herrn Dr. Walisch/Saarbrücken durchgeführte Mikrobestimmung ergab jedoch die Anwesenheit von Wasserstoff.

Ber. (für 3 Phenylreste pro 10 Chlorphenoxylreste):

C 36,5 H 0,58
Gef. C 35,5 H 0,65

Eine gesondert durchgeführte Cl-Bestimmung ergab folgende Werte:

33,38 mg Subst.: 5,35 ml n/10 $AgNO_3$

$C_{78}H_{15}Cl_{50}O_{10}$ (2565,6) Ber. Cl 56,66
Gef. Cl 56,83

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 2650

Oxydation des Polymeren:

0,100 g des polymeren Produktes wurden mit 2 ml rauchender Salpetersäure versetzt, die Lösung nach zwei Stunden auf Eis gegossen, abfiltriert und der Rückstand nach dem Trocknen sublimiert. Das IR-Spektrum des tiefgelben Sublimats war mit dem Spektrum von Chloranil identisch. Ausbeute 0,027 g = 30%.

f) Umsetzung von Diphenylmagnesium mit 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl in Toluol/Äther (DS)

1,09 g (6,106 mMol) $\varphi_2Mg$ in einem Gemisch von 25 ml abs. Toluol und 25 ml abs. Äther wurden, wie in Vers. E2e beschrieben, mit einer Lösung von 6,99 g (12,22 mMol) Radikal (mit 1/2 Mol $CCl_4$) in 50 ml abs. Toluol umgesetzt. Die gaschromatographische Untersuchung der Reaktionslösung ergab die Anwesenheit von Benzol und Diphenyl; durch Vergleichslösungen wurde gefunden, dass die Ausbeute an Benzol 56% und an Diphenyl etwa 2,5% betrug. Der vom Lösungsmittel weitgehend befreite Rückstand ergab bei der Hydrolyse kein Benzol, ein Zeichen, dass das eingesetzte $\varphi_2Mg$ vollständig verbraucht worden war.

## F. Untersuchungen zur Herstellung der verwendeten chlorierten Aroxyle

### 1. Oxydation von Pentachlorphenol mit Bleidioxid in $CCl_4$

80 g Pentachlorphenol wurden mit 160 g Bleidioxid in 1500 ml $CCl_4$ 2 Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt und die tiefgelbe Lösung vom Bleidioxidrückstand abfiltriert. Der Rückstand wurde zweimal mit je 1/2 l $CCl_4$ kalt ausgewaschen. Durch Konzentrieren der Radikallösung wurden insgesamt 38,7 g (48,6% d.Th.) der dimeren Verbindung erhalten, die nach erneutem Umkristallisieren aus $CCl_4$ bei 167-8°C schmolz.

24,09 mg Subst.: 4,55 ml n/10 $AgNO_3$

$C_{12}Cl_{10}O_2$ (530,7) Ber. Cl 66,81

Gef. Cl 66,97

Der Bleidioxid-Rückstand wurde 10 mal mit je 700 ml dest. Wasser ausgekocht und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieben 1,7 g weisse, blei- und chlorhaltige Kristalle, wie durch qualitative anorganische Analyse nachgewiesen wurde.

276,06 mg Subst.: 14,03 ml n/10 $AgNO_3$

$Pb_3Cl_4O$ (779,6) Ber. Cl 18,2

Gef. Cl 18

Der von der wasserlöslichen Bleiverbindung befreite und getrocknete Rückstand wurde mit 1500 ml Benzol im Soxhlet 60 Stunden lang extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 17,3 g (21,6%, bez. auf eingesetztes Phenol) eines braunen Pulvers erhalten, das wiederholt mit warmem Methanol digeriert wurde. Es hinterblieben 11,1 g (13,9%, bez. auf das Phenol) eines braunen Pulvers.

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 1200

Das EPR-Spektrum der beim Umkristallisieren des dimeren Radikals anfallenden Mutterlauge zeigte eine scharfe Linie von einer Breite, die mit der Linienbreite des 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyls übereinstimmte.

2. Umsetzung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlorcyclohexadien-(2.5)-on-(1) mit Natriumjodid in Methanol

5,3 g (10 mMol) der dimeren Verbindung wurden in 50 ml Methanol mit 5 g wasserfreiem Natriumjodid eine Stunde geschüttelt und zum Schluss leicht erwärmt, die dunkelbraune Lösung abfiltriert und zur Reduktion des freigewordenen Jods mit einer Lösung von Natriumthiosulfat in Wasser bis zur vollständigen Entfärbung versetzt. Der beim Ansäuern mit Salzsäure ausgefallene voluminöse weisse Niederschlag, der abgesaugt und mit verd. Salzsäure gewaschen wurde, hatte nach dem Trocknen an der Luft einen Schmelzpunkt von 188-198°C, die Ausbeute betrug 4,5 g = 90,8%. Nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig $CCl_4$ wurden farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 204-204,5°C erhalten.

35,72 mg Subst.: 6,40 ml n/10 $AgNO_3$

$C_{12}HCl_9O_2$ (496,3) Ber. Cl 64,3
Gef. Cl 63,53

Wenn das eingesetzte Dimere nicht sehr rein ist, treten Gemische von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenolat und Pentachlorphenolat auf, in manchen Fällen wurden auch weisse, in $CCl_4$ und Benzol schwerlösliche polymere Produkte erhalten.

3. EPR-Untersuchung der Umsetzung F2 (DS)

Eine gesättigte, EPR-inaktive Lösung von 4-Pentachlor-

phenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in Methanol wurde mit einer Lösung von Natriumjodid in Methanol versetzt. Die sofort durchgeführte EPR-Messung ergab eine intensive Linie mit einer Breite von 2-3 Oe, deren Intensität allmählich abnahm und nach zwei Stunden vollständig verschwunden war. Ein Zusatz von $CCl_4$ veränderte das EPR-Spektrum nicht.

4. Dehydrierung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenol mit Bleidioxid

10,2 g Phenol (20,55 mMol) und 20 g Bleidioxid wurden in 200 ml $CCl_4$ 90 Minuten kräftig gerührt, die tiefgelbe Lösung abfiltriert und der Rückstand 2 mal mit je 70 ml $CCl_4$ gewaschen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wurde die zurückbleibende braungelbe, spröde Masse pulverisiert. Es wurden 11,5 g eines gelben Pulvers erhalten, das zwischen 105° und 130°C unter Gasentwicklung schmolz und leichtlöslich in Benzol und $CCl_4$, mässig löslich in Äther und schwerlöslich in Methanol war.

Die gaschromatographische Untersuchung der benzolischen Lösung des Radikals (AEB 15, 160°/20 psi) zeigte die Anwesenheit von $CCl_4$. Durch Vergleich mit Eichlösungen wurde die Menge des $CCl_4$ zu 12-13%, bezogen auf eingewogenes Dimeres, bestimmt (ber. für $C_{24}Cl_{18}O_4.CCl_4$: 13,44 Gew.-%).

28,94 mg Subst.:
5,57 ml n/10 $AgNO_3$

40,68 mg Subst.:
7,80 ml n/10 $AgNO_3$

$C_{24}Cl_{18}O_4.CCl_4$ (1144,3)

Ber. Cl 68,17

Gef. Cl 68,24

Gef. Cl 67,99

Das EPR-Spektrum des gelben Pulvers in Benzol ergab eine schmale Linie (2,1 Oe). Durch Titration wurde ein Radikalgehalt von 88% ermittelt.

## 5. Weitere Versuche mit Chlorphenoxylen

### a) Umsetzung von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) mit aktivem Silber in Benzol (DS)

1 g der dimeren Verbindung wurde mit 5 g aktivem Silberpulver in 20 ml Benzol geschüttelt. Eine EPR-Messung nach 20 Minuten zeigte die sehr intensive Linie des 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyls, bei hoher Empfindlichlichkeit wurde eine kleine Vorbande, die vom Pentachlorphenoxyl stammte, gefunden. Nach 3-stündigem Schütteln war diese Vorbande verschwunden. Ein Zusatz von Äther veränderte das EPR-Spektrum nicht.

Die Lösung wurde abfiltriert, die radikalischen Komponenten mit Natriumjodid in Eisessig zu den Phenolen reduziert, die mit Wasser verdünnte Lösung mit Benzol extrahiert und das Benzol abgedampft. Der Rückstand bestand aus Kristallen, die bei etwa 160°C schmolzen. Durch Umkristallisieren aus $CCl_4$ wurde eine Fraktion vom Schmelzpunkt 186-8°C erhalten, die vermutlich aus einem Gemisch von Pentachlorphenol und 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenol bestand. Die Umsetzung wurde nicht weiter bearbeitet.

### b) Versuch der Umsetzung von Diphenylquecksilber mit Halogenaroxylen (DS)

0,355 g Diphenylquecksilber (1 mMol) wurden mit 10 ml einer 0,1molaren Lösung von Pentachlorphenoxyl in Benzol versetzt. Die EPR-Messung zeigte nur die Linie des eingesetzten Radikals; auch nach 1-stündigem Erwärmen auf 80°C sowie nach Zusatz von Äther war keine Reaktion eingetreten.

Ein analog durchgeführter Versuch mit 101 mg 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl (0,176 mMol) und 0,074 g $\varphi_2Hg$ (0,208 mMol) in einem Gemisch von je 4 ml Äther und Benzol zeigte, dass auch hier keine Reaktion eintrat.

## G. EPR- und IR-Spektren

### EPR-Spektren:

Abb. 2: Tetraphenyläthylen und Lithium in THF (zu S.17)
Abb. 3: Diphenylen und Kalium (zu S.22)
Abb. 4: Diphenylen und Natrium, nicht deutbares Spektrum (zu S.22)
Abb. 5: Tetraphenylen und Lithium (zu S.23)
Abb. 6: $\varphi_3Al$ und Kaliumstaub (zu S.52)
Abb. 7: $My_3Al$ und Natrium-Kalium-Legierung (zu S.53)
Abb. 8: $\varphi_3Al$ und blaues Aroxyl (zu S.59)
Abb. 9: $\varphi_2Mg$ und $(OC_6Cl_4OC_6Cl_5)_2$ in Benzol/Äther (zu S.64)

### IR-Spektren:

Abb. 10: 1.Fraktion, Reinsubstanz (zu S.33)
Abb. 11: 2.Fraktion, Reinsubstanz (zu S.33)
Abb. 12: Nichtflüchtiges Produkt, Reinsubstanz (zu S.33)
Abb. 13: Substanz 2, in Tetrachlorkohlenstoff (zu S.40)
Abb. 14: Substanz 3, Reinsubstanz (zu S.41)
Abb. 15: Polym. Produkt, MG 1200, aus der Oxydation von Pentachlorphenol mit Bleidioxid (zu S.69)
Abb. 16: $HOC_6Cl_4OC_6Cl_5$, in KBr (zu S.71)
Abb. 17: Polym. Produkt aus der Ums. von 4-Pentachlorphenoxy-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) mit Natriumjodid in Methanol; in KBr (zu S.71)
Abb. 18: 4-Pentachlorphenoxy-2.3.5.6-tetrachlorphenoxyl, in Tetrachlorkohlenstoff (zu S.72)

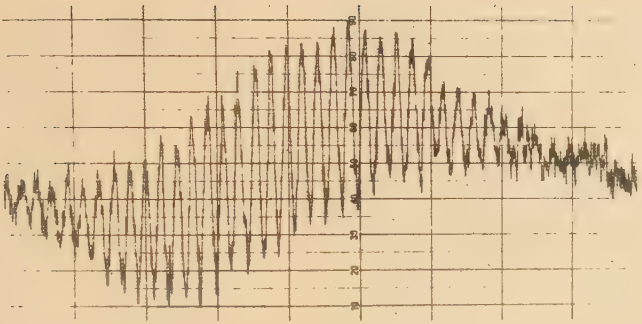


Abb. 2

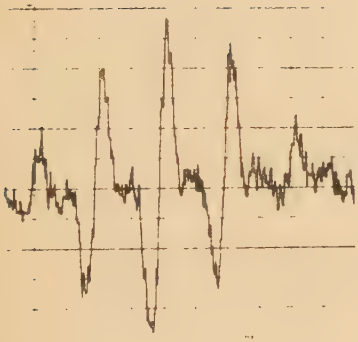


Abb. 3

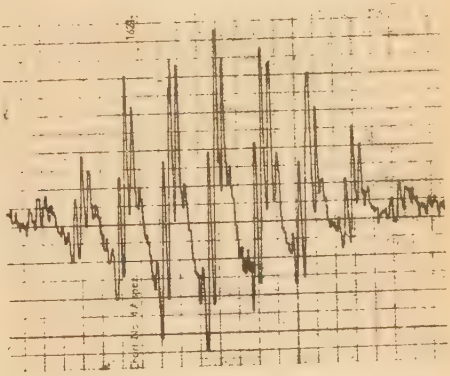


Abb. 4

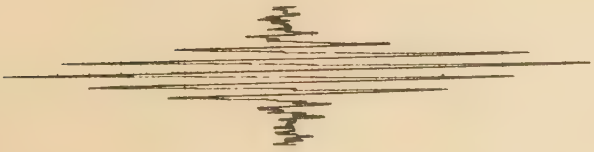


Abb. 5

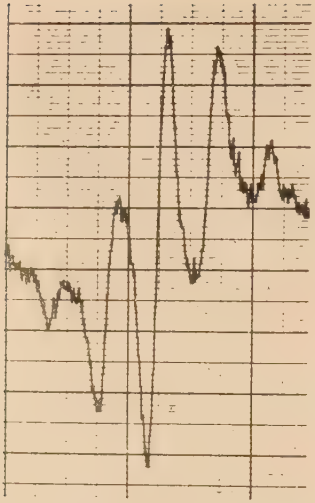


Abb. 6

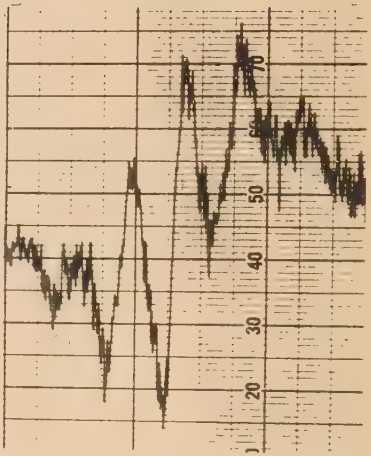



Abb. 7

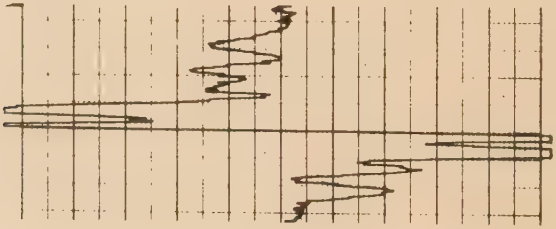


Abb. 8

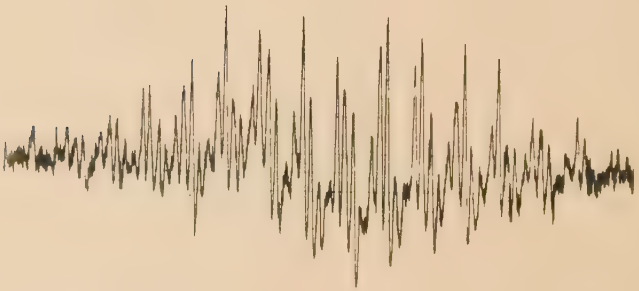


Abb. 9

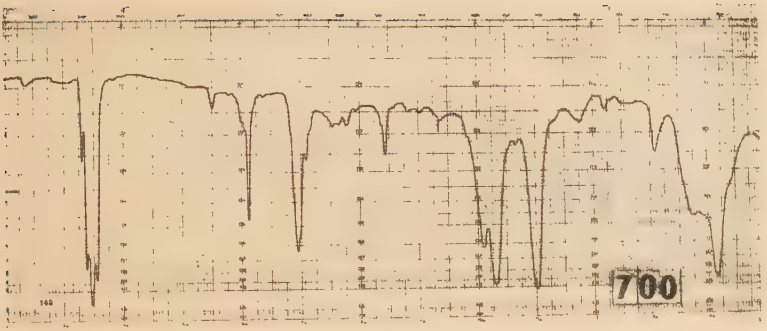



Abb. 10

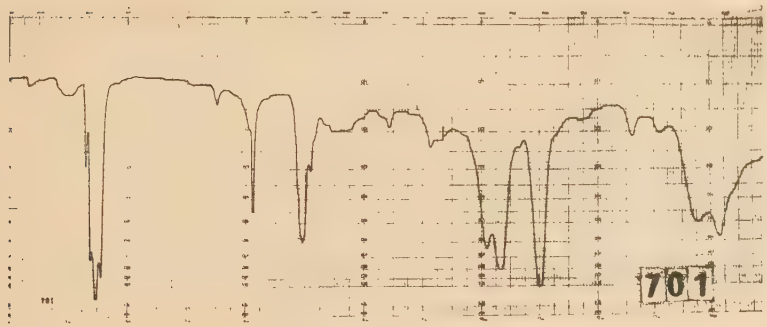



Abb. 11

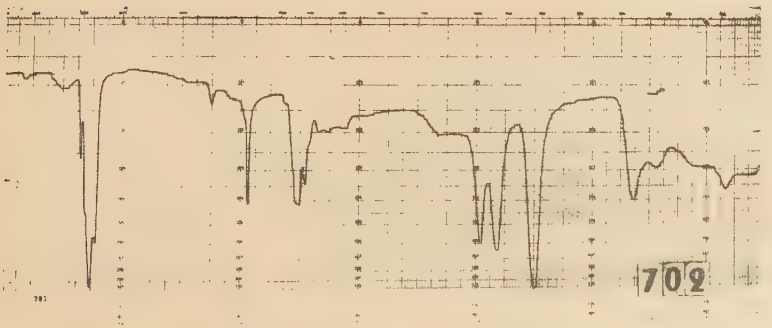



Abb. 12

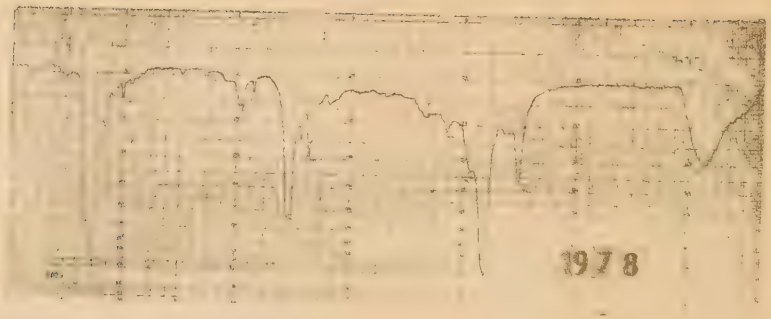



Abb. 13

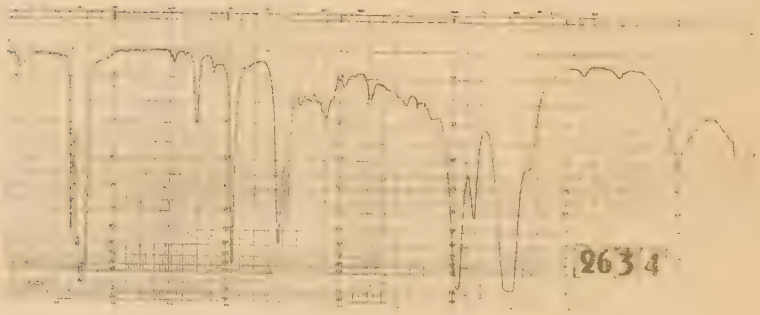



Abb. 14

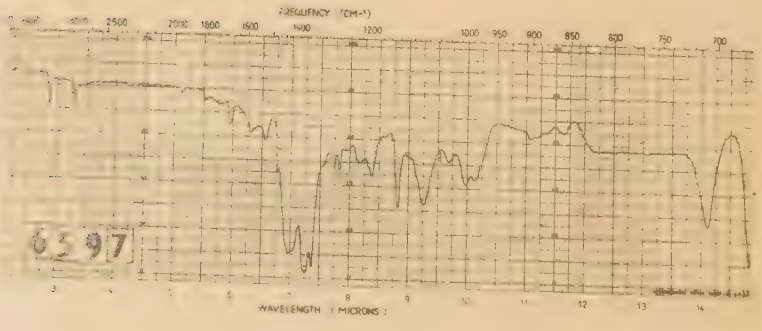



Abb. 15

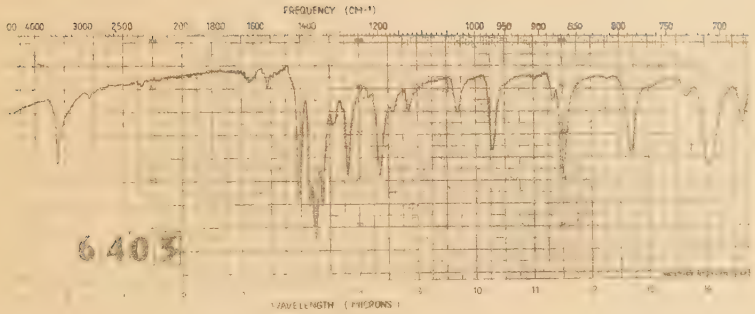



Abb. 16

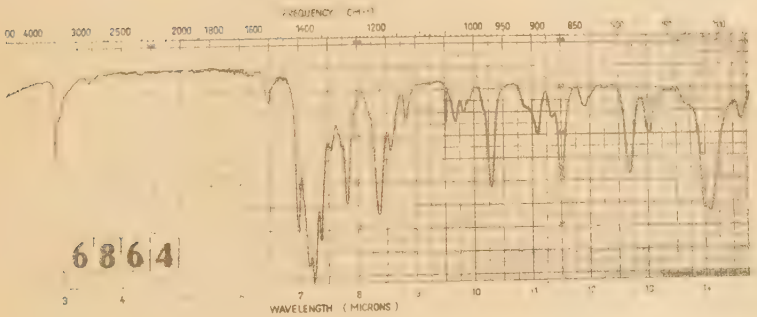



Abb. 17

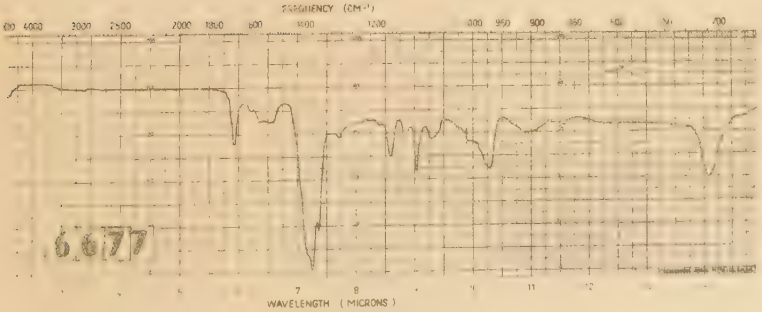



Abb. 18

## Literaturverzeichnis


1) S.Sudgen, Trans.Faraday Soc. 30, 18 (1934)
2) E.Müller u. W.Wiesemann, A. 537, 86 (1938)
3) K.Ley u. E.Müller, Ang.Ch. 70, 469 (1958)
4) F.Günter, Dissertation, Tübingen 1962
5) D.Lipkin, D.E.Paul, J.Townsend u. S.I.Weissman, Sci. 117, 534 (1953)
6) W.Schlenk, J.Appenrodt, A.Michael u. A.Thal, B. 47, 473 (1914)
7) W.Schlenk u. E.Bergmann, A. 463, 1 (1928)
8) N.D.Scott, J.F.Walker u. V.L.Hansley, Am.Soc. 58, 2442 (1936)
9) Ting Li Chu u. Shan Chi Yu, Am.Soc. 76, 3367 (1954)
10) H.Gilman u. R.V.Young, J.org.Chem. 1, 315 (1936)
11) N.S.Hush u. J.Blackledge, J.chem.Physics 23, 514 (1955)
12) G.J.Hoijtink, E. de Boer, P.H. van der Meij u. W.P Weijland, R. 75, 487 (1956)
13) J.Wizinger u. F.J.Fontaine, B. 60, 1381 (1927)
14) N.B.Keevil u. H.E.Bent, Am.Soc. 60, 193 (1938)
15) A.G.Evans, J.C.Evans, E.D.Owen u. B.J.Tabner, Proc. 1962, 226
16) C.A.McDowell u. I.R.Rowlands, Canad.J.Chem. 38, 503 (1960)
17) R.L.Ward, Am.Soc. 83, 1296 (1961)
R.L.Ward u. S.I.Weissman, Am.Soc. 79, 2086 (1957)
18) N.M.Atherton u. S.I.Weissman, Am.Soc. 83, 1330 (1961)
F.C.Adam u. S.I.Weissman, Am.Soc. 80, 1518 (1958)
19) A.Carrington u. J.Dos Santos-Veiga, Mol.Phys. 5, 285 (1962)
20) W.S.Rapson, H.M.Schwartz u. E.Theal Stewart, Soc. 1944, 73
21) I.L.Karle u. L.O.Brockway, Am.Soc. 66, 1974 (1944)
22) S.Senent Pérez, An.Soc.españ. 51B, 263 (1955) s. C.A. 50, 3021f
23) Th.J.Katz u. H.L.Strauss, J.chem.Physics 32, 1873 (1960)
24) H.P.Fritz u. H.Keller, Z.Naturf., 1961, 16b, 231
C.A.Coulson, Tetrahedron, 1961, 12, 193
25) E.Müller u. G.Röscheisen, B. 90, 543 (1957)

26) N.B.Keevil u. H.E.Bent, Am.Soc. 60, 195 (1938)
27) G.Röscheisen, Dissertation, Tübingen 1955, 31
28) K.Ziegler, F.Dersch u. H.Wollthan, A. 511, 13 (1934)
K.Ziegler, H.Grimm u. R.Willer, A. 542, 90 (1939)
K.Ziegler u. L.Jacob, A. 511, 45 (1934)
K.Ziegler, L.Jacob u. A.Wenz, A. 511, 68 (1934)
29) G.Röscheisen, Dissertation, Tübingen 1955, 57
30) A.P. 2 816 936 (1957), Nat.Dist.a.Chem.Corp., Erf.:
V.L.Hansley u. St.Schott
A.P. 2 850 540 (1958), C.E.Frank u. J.F.Nobis
31) vgl. E.Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie,
2. Aufl., S. 208ff; Springer-Verlag 1957
32) C.H.Bamford u. R.G.W.Norrish, Soc. 1938, 1531
33) G.Forrest Woods u. L.S.Schwartzman, Am.Soc. 71, 1396 (1949)
34) F.C.Whitmore u. H.D.Zook, Am.Soc. 64, 1783 (1942)
35) J.M.Slobodin u. E.M.Markova, Ž.obšč.Chim. 22, 105
s. C.A. 46, 11096a (1952)
G.B.Kistiakowsky u. W.W.Ransom, J.chem.Physics 7, 725 (1935)
s.a. Ind.eng.Chem. 36, 3 (1944)
K.Alder u. H.F.Rückert, B. 71, 373 (1938)
S.Lebedew u. S.Sergienko, C.r.Doklady 3, 79 (1935)
A.P. 2 468 432 (1949), Sun Oil Co., Erf.: H.L.Johnson
s. C.A. 43, 5231i (1949)
J.M.Slobodin, F.J.Rachinskii u. I.N.Shokhor, Ž.obšč.Chim.
18, 1545 (1948); s. C.A. 43, 1017h (1949)
H.W.B.Reed, Soc. 1951, 685
H.W.B.Reed, Soc. 1954, 1931
K.Ziegler u. H.Wilms, A. 567, 1 (1950)
G.Wilke, Ang.Ch. 69, 397 (1957)
36) E.Bayer, Gaschromatographie, 1. Aufl., Springer-Verlag 1959
37) B.W.Bradford, D.Harvey u. D.E.Chalkley, J.Inst.Petr. 41,
80 (1955)
38) W.Brügel in L.J.Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische
Konstitution, 1. Aufl., S. 34 Anm.;
Steinkopff-Verlag Darmstadt 1955
39) M.S.Kharasch, F.L.Lambert u. W.H.Urry, J.org.Chem. 10,
298 (1945)

40) H.P.Koch, J.chem.Soc. 1948, 1111
41) E.Vogel, A. 615, 1 (1958)
42) vgl. E.Vogel, Ang.Ch. 74, 829 (1962)
43) W.Beckert, Diplomarbeit, Tübingen 1959
44) K.Ziegler u. H.Wilms, A. 567, 1 (1950)
45) H.W.B.Reed, Soc. 1954, 1931
46) G.Wilke, Ang.Ch. 75, 10 (1963)
47) W.T.Miller u. C.S.Y.Kim, Am.Soc. 81, 5008 (1959)
48) G.L.Closs u. L.E.Closs, Am.Soc. 81, 4996 (1959)
49) H.Hoberg, A. 656, 1 (1962)
50) G.Röscheisen, Diplomarbeit, Tübingen 1954
51) H.Güsten u. L.Horner, Ang.Ch. 74, 586 (1962)
52) G.Darzens u. M.Meyer, C.r. 236, 1041 (1953)
53) M.Szwarc, Discuss. Faraday Soc. 2, 46 (1947)
54) L.A.Errede u. B.F.Landrum, Am.Soc. 79, 4952 (1957)
55) G.B.Buckton u. Odling, A. 4, 109 (1865)
56) G.Wittig u. O.Bub, A. 566, 113 (1950)
57) S.Hilpert u. G.Grüttner, B. 45, 2828 (1912)
W.Strohmeier u. K.Hümpfner, Z.El.Ch. 61, 1010 (1957)
58) E.Krause u. H.Polack, B. 59, 777 (1926)
59) E.Krause u. H.Polack, B. 59, 1428 (1926)
60) G.Wittig u. W.Stilz, A. 598, 85 (1956)
61) O.Glemser u. L.Thelen, Ang.Ch. 62, 269 (1950)
62) A.v.Grosse u. J.M.Mavity, J.org.Chem. 5, 106 (1940)
Fr.Hein, E.Petzschner, K.Wagler u. Fr.A.Segitz,
Z.anorg.Ch. 141, 161,171 (1924)
63) S.I.Weissman, J.Townsend, D.E.Paul u. G.E.Pake,
J.chem.Physics 21, 2227 (1953)
64) Ting Li Chu u. Th.J.Weismann, Am.Soc. 78, 23 (1956)
65) Ting Li Chu u. Th.J.Weismann, Am.Soc. 78, 3610 (1956)
66) T.R.Tuttle, Jr., u. S.I.Weissman, Am.Soc. 80, 5342 (1958)
67) K.A.Hofmann, Anorganische Chemie, 16. Aufl., S. 521;
herausgeg. von U.Hofmann u. W.Rüdorff;
Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig
68) E.Müller, K.Ley u. W.Schmidhuber, B. 89, 1738 (1956)
69) E.Müller, K.Ley u. W.Kiedaisch, B. 87, 1605 (1954)
70) J.Kenner, Tetrahedron 3, 78 (1958); 8, 350 (1960)

71) vgl. K.Ziegler in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, Bd. 13, im Druck

72) E.Krause u. A.v.Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, S. 214; Berlin 1937

73) Privatmitteilung von K.Dimroth

74) E.Müller, A.Rieker u. W.Beckert, Z.Naturf. 17b, 567 (1962)

75) H.Gilman u. R.E.Brown, R. 49, 202 (1930)

76) A.Rieker, E.Müller u. W.Beckert, Z.Naturf. 17b, 718 (1962)

77) M.Hedayatullah u. L.Denivelle, C.r. 254, 2369 (1962)

78) L.Denivelle, R.Fort u. Phan-Van-Hai, C.r. 248, 2766 (1960)

79) F.Meyer u. G.Ronge, Ang.Ch. 52, 637 (1939)

80) Org. Synth. 31, 104

81) Org. Synth. Coll. Vol. II, 71

82) Org. Synth. Coll. Vol. II, 73

83) J.Lévy u. R.Lagrave, Bl. 43, 437 (1928)

84) W.E.Bachmann, Am.Soc. 55, 3857 (1933)

85) N.P.Buu-Hoi u. D.Lavit, Bl. 1958, 292

86) A.Valeur, Bl. 29, 683 (1903)

87) H.R.Hensel, B. 88, 527 (1955)

88) R.Kuhn u. A.Winterstein, Helv. 11, 119 (1928)

89) W.S.Rapson, R.G.Shuttleworth u. J.N. van Niekerk, Soc. 1943, 326

90) A.Lüttringhaus, G. von Sääf u. K.Hauschild, B. 71, 1676 (1938)

91) A.A.Petrov u. N.P.Sopov, Ž.obšč.Chim. 15, 981 (1945), s. C.A. 40, 6406[8]

92) E.H.Farmer, C.D.Lawrence u. J.F.Thorpe, Soc. 1928, 729

93) C.D.Hodgman, Handbook of Chem. and Physics, 28. Aufl., S. 2452; Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland (Ohio) 1944

94) E.L.Saier, A.Pozefsky u. N.D.Coggeshall, Anal.Chem. 26, 1258 (1954)

H.L.McMurray u. V.Thornton, Anal.Chem. 24, 318 (1952)

R.F.Goddu, Anal.Chem. 29, 1790 (1957)

A.A.Morton u. E.Lanpher, J.org.Chem. 20, 843 (1955)

95) vgl. Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, Bd. 8, 535
96) Org. Synth. Coll. Vol. III, 381
97) H.J.Backer u. J.D.H.Homan, R. 58, 1048 (1939)
98) vgl. Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, Bd. 5/4, 167
99) P.Ruggli, B.B.Bussemaker u. W.Müller, Helv. 18, 619 (1935)
100) R.Quelet u. J.Allard, Bl. [5], 3, 1794 (1936)
101) J.D'Ans, H.Zimmer u. H.Bergmann, B. 85, 583 (1952)
102) Org. Synth. Coll. Vol. II, 95
103) A.Michaelis, B. 28, 591 (1895)
104) A.N..esmejanow u. N.N.Novikowa, C.A. 39, 1637$^{6}$ (1945)
105) H.Wieland, B. 48, 1096 (1915)
106) W.Schlenk jun., B. 64, 736 (1931)

# L e b e n s l a u f

Am 19. Mai 1928 wurde ich als Sohn des im Herbst 1962 verstorbenen Obermeisters Robert Beckert und seiner Ehefrau Helene geb. Hodum in Reutlingen geboren. Von 1935 bis 1939 besuchte ich in Reutlingen die Grundschule und anschliessend die Johannes-Kepler-Oberschule, an der ich im Jahre 1948 die Reifeprüfung ablegte. Von Februar 1944 bis zum Kriegsende war ich zur ehemaligen deutschen Luftwaffe einberufen.

Von September 1948 bis Oktober 1949 arbeitete ich in mehreren Betrieben als Hilfsarbeiter, ebenso später in den Semesterferien. Im Wintersemester 1949 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Tübingen.

Im Wintersemester 1952/53 zog ich mir eine schwere Herzinfektion zu, die eine Studienunterbrechung von fast zwei Jahren notwendig machte. Am 19. November 1954 legte ich an der Universität Tübingen die Vorprüfung zur Diplomprüfung und im Februar 1958 die Diplom-Hauptprüfung in Chemie ab. Nach Beendigung der Diplomarbeit im Oktober 1959 entstand vorliegende Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren: A.Butenandt, H.Hellmann, G.Kortüm, W.Kossel, K.Krebs, G.Möllenstedt, Eugen Müller, G.Riek, W.Rüdorff, F.Weygand und G.Wittig.

Xerografie-Druck:
Chemoprint oHG.
Gießen